

Resumen

El Objetivo del proyecto es la obtención de nuevos materiales termoestables con agrupaciones éster en la red, obtenidos mediante reacción directa entre una resina epoxi y una lactona. La incorporación de grupos éster en las redes epoxídicas pretende resolver algunos problemas que presentan las resinas epoxi convencionales: la contracción durante el proceso de curado, la fragilidad de los materiales curados y la baja degradabilidad una vez su vida útil ha finalizado.

El objetivo del proyecto se ha llevado a cabo mediante la copolimerización catiónica de una resina epoxi de diglicil éter Bisfenol A (DGEBA) con la gamma-caprolactona (γ -CL) utilizando triflato de Iterbi como catalizador. La formación de grupos espiroortoésteres (SOEs) durante esta copolimerización, que posteriormente polimerizan por apertura del anillo, permiten reducir la contracción durante diferentes fases del curado y obtener a la vez materiales potencialmente degradables.

El curado de la DGEBA con la γ -CL, así como las propiedades de los materiales obtenidos, se han estudiado mediante técnicas de análisis térmico y espectroscópico. A partir de los datos calorimétricos se ha establecido la cinética del curado. De manera preliminar se ha estudiado la degradación térmica de este material.





Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. PRÓLOGO	6
1.1. Origen del proyecto	6
1.2. Motivación	6
1.3. Requerimientos previos	8
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. Objetivos del proyecto	9
2.2. Alcance del proyecto	9
3. CONCEPTOS TEÓRICOS	11
3.1. Introducción a los polímeros termoeestables	11
3.2. Resinas epoxi	14
3.3. Polimeritzación catiónica por apertura de ciclo	17
3.4. Monómeros expansivos	18
3.5. Propiedades termomecánicas	20
3.5.1. Comportamiento viscoelástico de los polímeros	20
3.5.2. Construcción del diagrama TTT	23
4. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
4.1. Técnicas experimentales	26
4.1.1. DSC	26
4.1.2. FTIR	28
4.1.3. DMTA	29
4.1.4. Termogravimetría	31
4.1.5. TMA	31
4.1.6. Cálculo densidades	32
4.2. Análisis cinético en sistemas heterogéneos en fase condensada	33
4.2.1. Análisis cinético	33
4.2.2. Determinación de parámetros cinéticos	35
4.2.3. Simulación de experiencias cinéticas	37
4.3. Materiales utilizados	38
4.3.1. Propiedades de la resina DGEBA	38



4.3.2.	Propiedades de la γ -CL	39
4.3.3.	Identificación por FTIR de las especies reactivas	39
4.3.4.	Reactividad del sistema DGEBA- γ -CL.....	41
4.4.	Instrumental	44
4.5.	Preparación de las formulaciones.....	45
4.6.	Preparación de las muestras.....	45
4.6.1.	DSC.....	45
4.6.2.	FTIR	45
4.6.3.	DMTA.....	46
4.6.4.	TGA.....	46
4.6.5.	TMA.....	46
4.6.6.	Densidades	47
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
5.1.	Estudio del comportamiento de la cinética de curado (DSC)	48
5.1.1.	Introducción	48
5.1.2.	DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3	49
5.1.3.	DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3	57
5.1.4.	Simulación del método isotérmico.....	61
5.2.	Copolimerización de la DGEBA con la γ -CL	63
5.2.1.	Caracterización general	63
5.2.2.	Caracterización del curado	64
5.2.3.	Análisis FTIR	69
5.2.4.	Construcción de los diagramas TTT	77
5.2.5.	Análisis dinámico-mecánico	87
5.2.6.	Degradación térmica.....	90
6.	ASPECTOS MEDIOAMBIENTALES	93
7.	EVALUACIÓN ECONÓMICA	95
	CONCLUSIONES	97
	AGRADECIMIENTOS	99
	BIBLIOGRAFIA	101





1. Prólogo

1.1. Origen del proyecto

El Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB) de la Universidad Politècnica de Catalunya (UPC) desarrolla proyectos de investigación en el ámbito de las propiedades y del procesamiento de materiales termoestables y compuestos, con ayuda de técnicas e instrumentación calorimétrica, termomecánica y espectroscópica.

Entre los diferentes trabajos realizados, se pueden destacar los realizados sobre hormigones de polímeros, materiales compuestos para aplicaciones SMC, curado de pinturas en polvo y materiales termoestables con estructuras interpenetradas (IPN). Los sectores industriales más relacionados con las investigaciones que se desarrollan y las técnicas instrumentales disponibles son: plásticos (transformación y utilización), construcción (adhesivos y recubrimientos), medioambiente (degradación y reutilización de materiales), farmacia (pureza, cambios físicos y químicos y encapsulado) y alimentación (cambios térmicos como pérdida de agua, congelación, conservación y envasado). Este proyecto se inscribe dentro del ámbito de desarrollo de recubrimientos termoestables en polvo, así como en la mejora de sus propiedades, particularmente en la reducción de la contracción durante el proceso de curado de resinas termoestables.

1.2. Motivación

Los diferentes procesos industriales donde se aplican las resinas termoestables son, entre otros, el encapsulado, la impregnación, el moldeo de piezas o los recubrimientos, debido a la buena combinación de propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas. Estos procesos normalmente implican el recubrimiento de piezas con resina y su posterior curado o endurecimiento, para poder protegerlas de agentes atmosféricos, como la humedad, o del desgaste mecánico.

Para que esta protección sea efectiva se han de utilizar materiales que sean capaces de polimerizar sin gran contracción, ya que de esta forma se reduce al mínimo la tensión sobre los componentes.

Se ha de tener en cuenta que la más pequeña grieta en el recubrimiento puede producir cambios en las dimensiones y la deformación de la pieza final, una peor adhesión de la



resina a la superficie de los sustratos, la presencia de microagujeros y microgrietas en el recubrimiento y la aparición de tensiones mecánicas en la pieza o en el recubrimiento.

La contracción que se experimenta durante el procesado de estas resinas puede tener lugar en diferentes etapas: en la reacción química, en el enfriamiento de la pieza después del procesado o por la reacción de grupos funcionales, a lo largo del tiempo, que no han reaccionado durante el curado. El efecto negativo de esta contracción es más importante a partir del momento en que la resina pasa del estado líquido al sólido, una vez superada la gelificación.

Debido a esto, existen diferentes métodos para minimizar la contracción que se experimenta en las diferentes etapas:

- El uso de resinas con una masa molecular más elevada, que reducen la contracción y la exotermicidad, pero aumentan la viscosidad por lo que obligan a trabajar a temperaturas de proceso más elevadas.
- La adecuada selección de comonomeros para el curado.
- Temperaturas de proceso bajas, donde hace falta un tiempo de procesado más largo.

Una solución alternativa es el uso de monómeros expansivos, que reducen la contracción o incluso expanden durante la polimerización. Los monómeros expansivos no presentan el inconveniente del uso de prepolímeros, pero su alto coste no hace posible su uso como monómero, lo que obliga a utilizarlos como comonomeros de otras resinas.

La buena estabilidad térmica de los materiales termoeestables ha introducido la necesidad de producir materiales con comportamiento degradable. En determinadas aplicaciones es útil que estos materiales puedan ser degradados térmica o químicamente de forma controlada.

La introducción de enlaces éster en la estructura tridimensional puede ayudar a cumplir estos objetivos, ya que estos enlaces pueden ser degradados hidrolítica y térmicamente. Además, estos enlaces han de poder romperse fácilmente bajo determinadas condiciones, pero no durante el curado. No es habitual obtener resinas epoxi degradables a partir de la DGEBA, ya que no contienen unidades éster. La inserción de estas unidades en resinas tipo DGEBA puede ser una buena estrategia para inducir en éstas una cierta degradabilidad. Además, la mayor estabilidad térmica de la DGEBA hace pensar que los materiales obtenidos no se degradarán durante el curado.



1.3. Requerimientos previos

Para la realización del proyecto se han aplicado los conocimientos adquiridos en varias asignaturas de la titulación de Ingeniería Química, como por ejemplo Polímeros, Termodinámica, Cálculo Integral y Ecuaciones Diferenciales entre otras, con lo cual, este proyecto se convierte en una buena síntesis de los conocimientos adquiridos en esta titulación.



2. Introducción

2.1. Objetivos del proyecto

Por la reacción de grupos epoxi con lactonas se pueden obtener unos monómeros expansivos llamados espiroortoésteres (SOEs). Debido a que la obtención de estos SOEs es muy costosa, pueden ser obtenidos in situ, copolimerizando una resina epoxi con una lactona, como producto intermedio, de manera que sea posible reducir la contracción que experimenta el polímero termoeestable durante el proceso de curado.

Los objetivos del proyecto son caracterizar el curado de una resina epoxi, el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), y determinar el efecto de una γ -caprolactona (γ -CL), en la cinética del curado, así como la contracción que experimenta el material curado y las propiedades térmicas y mecánicas que éste adquiere.

Como objetivo complementario, pero imprescindible, está el aprendizaje de las diferentes técnicas instrumentales disponibles en el Laboratorio (DSC, TMA, DMTA, TGA y FTIR), tanto por lo que hace referencia a su utilización como por la diferente información que se puede extraer de éstas, así como las posibilidades de análisis que se obtienen de la combinación de las diferentes técnicas anteriormente mencionadas.

2.2. Alcance del proyecto

Como se ha comentado anteriormente, este proyecto se inscribe en la línea de investigación del Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica de la ETSEIB, y por tanto, se desarrolla bajo una vertiente muy concreta dentro de la citada línea. Ésta se refiere a la obtención de información lo suficientemente significativa sobre el proceso de curado del conjunto DGEBA/ γ -CL así como las propiedades térmicas y mecánicas del material curado, así como llegar a verificar al efecto de la γ -CL en la contracción experimentada.





3. Conceptos teóricos

3.1. Introducción a los polímeros termoeestables

Los polímeros son macromoléculas que están constituidas por una o más unidades repetitivas que se disponen de una manera más o menos ordenada a lo largo de la cadena molecular. Los polímeros se obtienen por la reacción de unas moléculas de pequeño tamaño, con una funcionalidad igual o superior a dos, denominadas monómeros. Las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros vienen condicionadas por su naturaleza química, por la estructura de las cadenas y el grado de ordenación que son capaces de conseguir. Los polímeros también se caracterizan por tener un elevado peso molecular, que puede oscilar entre unos cuantos miles y varios millones, pero con una cierta distribución y un cierto grado de dispersidad, que es lo que se conoce como polidispersidad. También presentan fuerzas intermoleculares que pueden ser muy elevadas y que influyen en sus propiedades. Desde el punto de vista de la ordenación, los polímeros se clasifican en amorfos y semicristalinos. Los polímeros amorfos son aquellos que se caracterizan por la ausencia de estructuras ordenadas. Los polímeros semicristalinos son aquellos que se caracterizan por presentar un cierto grado de ordenación en las cadenas poliméricas, de forma que coexisten una fase amorfa y una cristalina.

En la caracterización del comportamiento térmico de los polímeros se utilizan dos parámetros fundamentales: la temperatura de transición vítrea (T_g) en los materiales amorfos, y la temperatura de fusión (T_m) en los materiales cristalinos. Por debajo de la T_g , la fracción amorfa se encuentra en estado vítreo o rígido, donde sólo es posible el movimiento de segmentos de algunos átomos. Los polímeros semicristalinos se caracterizan por presentar además de la T_g , correspondiente a su fase amorfa, una temperatura de fusión y una de cristalización, que corresponden a su fase cristalina, siendo la temperatura de cristalización inferior a la temperatura de fusión. Se ha de tener en cuenta que los materiales susceptibles a cristalizar sólo lo pueden hacer por encima de la T_g .

A temperaturas lo suficientemente elevadas, las cadenas de los polímeros amorfos, por encima de T_g , y la de los semicristalinos, por encima de T_m , adquieren una movilidad que hace que el material polimérico se transforme en un fluido viscoso con un comportamiento propio de los líquidos con viscosidad elevada.



Debido a la dispersidad e irregularidad en la estructura, medida y disposición de las cadenas poliméricas, los valores de T_g y de T_m se han de calcular a partir de un punto intermedio del intervalo en el que se encuentran.

Desde el punto de vista de la cadena, se pueden tener:

- Polímeros lineales en los que la molécula está constituida por una cadena de la que sólo cuelgan los grupos laterales.
- Polímeros ramificados en la que existen cadenas más o menos largas que emergen de manera aleatoria de la cadena principal.
- Polímeros entrecruzados, que son polímeros ramificados en los que las ramas entrelazan las cadenas.

El grado de ramificación influye en la capacidad de las cadenas para adoptar estructuras ordenadas, es decir, para presentar cristalinidad. La presencia del entrecruzamiento químico no sólo limita la cristalinidad del polímero sino que también limita la posibilidad de conformar térmicamente el polímero.

Esta característica divide a los polímeros en dos grandes grupos:

- Los polímeros termoplásticos, que son aquellos polímeros que se pueden deformar plásticamente a partir de una cierta temperatura.
- Los polímeros termoestables, que descomponen térmicamente antes de presentar deformabilidad.

Para polímeros amorfos y termoplásticos únicamente hace falta que se sobrepase la T_g para deformarlos, mientras que para polímeros semicristalinos, además, se ha de superar la temperatura de fusión.

El comportamiento termomecánico de los materiales amorfos y cristalinos, termoplásticos y termoestables aparece reflejado en la Fig. 3.1.



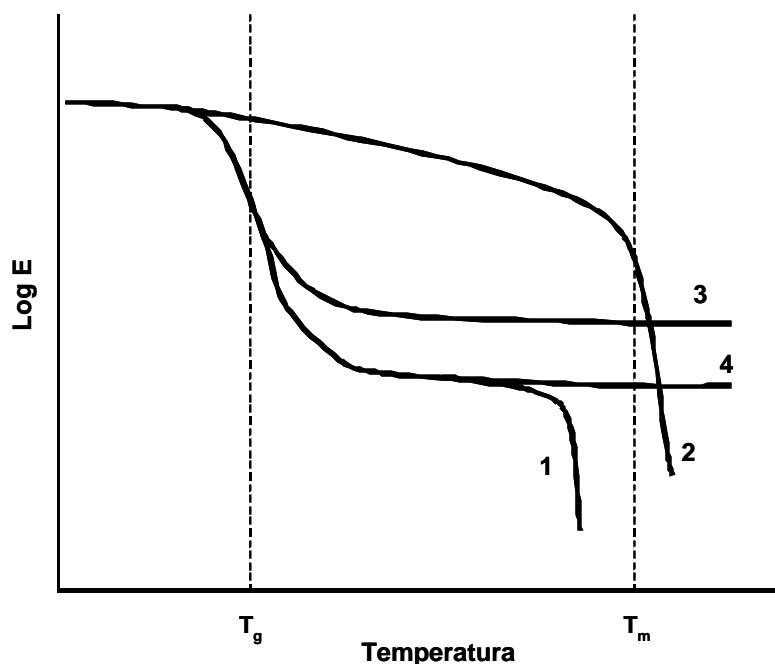


Fig. 3.1: Dependencia del módulo E frente a la temperatura para los diferentes materiales poliméricos: (1) Termoplástico amorfo, (2) Termoplástico semicristalino, (3) y (4) Termoestables con diferente grado de

Los polímeros amorfos termoplásticos presentan por debajo de la T_g un comportamiento rígido, a temperaturas por encima de la T_g experimentan una caída del módulo elástico, con un comportamiento elastomérico, hasta que a temperaturas lo suficientemente elevadas su comportamiento es el de un fluido viscoso y no presenta ningún tipo de resistencia mecánica.

Los polímeros semicristalinos termoplásticos presentan una caída del módulo elástico por encima de la T_g , pero debido a la presencia de la fase cristalina siguen presentando una cierta resistencia mecánica; los núcleos cristalinos actúan como puntos de entrecruzamiento físicos. Una vez superada la temperatura de fusión, el comportamiento es el de un fluido viscoso que no presenta resistencia.

Los polímeros termoestables tienen un comportamiento similar al de los termoplásticos por debajo de la T_g . Por encima de la T_g experimentan una caída en el módulo elástico, más o menos importante, dependiendo del grado de entrecruzamiento. Los materiales termoestables presentan estabilidad térmica a altas temperaturas y descomponen térmicamente cuando la temperatura es lo suficientemente elevada.



Un caso particular de los materiales termoestables son los elastómeros. Éstos son materiales que presentan un grado de entrecruzamiento muy bajo y una T_g inferior a la temperatura ambiente. No se pueden conformar térmicamente debido a la existencia de puntos de entrecruzamiento, pero a temperaturas de uso presentan un comportamiento elástico y tienen un módulo elástico muy bajo, de manera que se pueden deformar. Dentro de los elastómeros se encuentran los llamados elastómeros plásticos, que son materiales que también tienen un grado de entrecruzamiento bajo pero de carácter físico, no químico, por lo que permite procesarlos térmicamente.

Los materiales termoestables se obtienen a partir del entrecruzamiento de cadenas poliméricas que presentan grupos reactivos, con ayuda de agentes reticulantes o por polimerización de monómeros con funcionalidad más grande que dos, debido a que dan directamente estructuras entrecruzadas.

Debido a la formación de estructuras entrecruzadas, durante el curado de resinas termoestables tiene lugar la gelificación. Se considera que un material gelifica cuando se forma la primera fracción de polímero con una masa molecular que se puede considerar infinita. La gelificación no depende de las condiciones de curado, sino de la naturaleza del sistema reactivo.

Existen diferentes tipos de materiales termoestables. Algunos ejemplos son: las resinas de urea-formaldehído, las resinas fenólicas, las resinas de poliéster insaturado, los poliuretanos y las resinas epoxi, de las cuales se habla a continuación, por ser una parte importante de la fase experimental del proyecto.

3.2. Resinas epoxi

Las resinas epoxi son monómeros o prepolímeros que contienen dos o más grupos epoxi por molécula. Los grupos epoxi, también denominados grupos oxirano, poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes, tal y como muestra la Fig. 3.2:

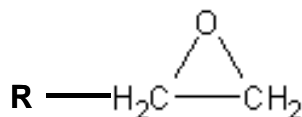


Fig. 3.2: Estructura del grupo oxirano



La reacción de resinas epoxi con diferentes agentes de curado da lugar a polímeros termoestables con una buena resistencia mecánica, tenacidad y resistencia química, baja contracción y excelentes propiedades adhesivas y eléctricas.

Existen dos grandes grupos de resinas epoxi:

- *Resinas glicidílicas*, se obtienen por reacción de la epíclorohidrina con sustancias que tengan como mínimo dos hidrógenos reactivos (mono o poliaminas, polioles,...). La mayoría de las resinas epoxi utilizadas, alrededor del 80%, corresponden a derivados del diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), debido a su relación coste/propiedades.
- *Resinas no glicidílicas*, o resinas epoxi alifáticas o cicloalifáticas, se obtienen por epoxidación de dienos alifáticos o cicloalifáticos. Estas resinas se caracterizan por presentar mejores propiedades ambientales y eléctricas que las glicidílicas, aunque su importancia económica es menor.

Las resinas epoxi pueden polimerizar con diferentes monómeros mediante agentes de curado. Un agente de curado puede ser un producto químico, una mezcla o un polímero complejo, y se clasifican en dos grandes grupos: los catalíticos y los polifuncionales.

Los agentes de curado catalíticos actúan como iniciadores de la homopolimerización de las resinas, mientras que los polifuncionales, en cantidades estequiométricas, actúan como reactivos o comonómeros, dando lugar al entrecruzamiento de las moléculas de resina a través de ellos. Entre estos agentes polifuncionales se destacan las aminas, tanto alifáticas como aromáticas, los anhídridos de ácidos dicarboxílicos, las poliamidas, los polioles, los aminoplastos y los fenoplastos.

Las resinas glicidílicas, debido al carácter más ácido que presentan, son más reactivas con las aminas que las cicloalifáticas. Para poder reaccionar con anhídridos, las resinas glicidílicas necesitan una amina terciaria como catalizador.

Las resinas epoxi también pueden homopolimerizar, aniónica o catiónicamente, con ayuda de un catalizador adecuado para cada caso. En el caso de la homopolimerización aniónica se utilizaría como catalizador una base de Lewis, mientras que en el caso de la catiónica se utilizaría un ácido de Lewis.

Dentro del campo de los catalizadores es importante el concepto de *catalizadores latentes*, que no desarrollan su actividad catalítica hasta que no se activan térmicamente o por radiación, hecho que facilita la manipulación de estos sistemas. En estos casos, las resinas glicidílicas son menos reactivas que las alifáticas.



Tradicionalmente, uno de los catalizadores térmicos más utilizados en la polimerización catiónica de epóxidos son los sistemas BF_3 /amina. Ahora bien, las resinas curadas en estos sistemas pueden presentar peores propiedades eléctricas y deteriorarse en condiciones de alta temperatura y humedad [1]. Otros catalizadores térmicos consisten en sales de sulfonio, amonio o fosfonio. La efectividad de estos catalizadores depende fuertemente de la nucleofilidad del anión, ya que ésta favorece las reacciones de terminación de las cadenas, por lo que conviene que el anión sea lo menos nucleófilo posible.

Otros catalizadores destacables son los basados en lantánidos, en especial los triflatos (trifluorometanosulfonatos) de lantánidos. Los triflatos de lantánido son ácidos de Lewis que pueden ser utilizados en medios acuosos o en presencia de humedad [2], lo que constituye, junto con su elevada latencia, una notable ventaja con respecto a los que habitualmente se utilizan, como el BF_3 , el AlCl_3 o el TiCl_4 entre otros. El fuerte carácter electroatrayente del anión triflato, junto con su baja pero estable nucleofilia, aumenta la capacidad coordinativa del catión con el grupo epoxi, por lo que debilita el enlace C-O y reduce al máximo la etapa de terminación de la polimerización.

Las resinas epoxi se aplican en diversos campos:

- En recubrimientos, donde las resinas basadas en DGEBA presentan una mayor adhesión en el sustrato, una buena resistencia química y a la corrosión y una buena tenacidad.
- Como refuerzos y adhesivos estructurales.
- Como aislantes en aplicaciones eléctricas.
- En chips, diodos y circuitos integrales.
- Como aditivos en el fraguado de cemento y masillas.



3.3. Polimerización catiónica por apertura de ciclo

Este tipo de polimerización la presentan aquellos monómeros cíclicos que se pueden abrir debido a la acción de un reactivo o un catalizador ácido. Dentro de este grupo se pueden encontrar las lactonas y los éteres cíclicos.

En la polimerización catiónica por apertura de ciclo, según Kubisa y Penczek [3], se pueden dar fundamentalmente dos mecanismos, conocidos como AM (monómero activo) y ACE (cadena activa). En las Fig. 3.3 y 3.4 se presentan los dos mecanismos en el caso particular de la polimerización catiónica de los grupos epoxi.

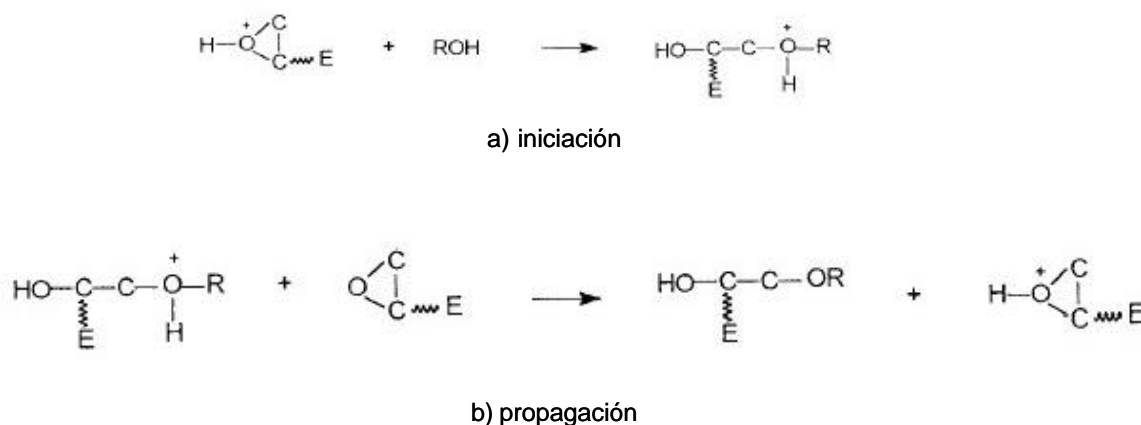


Fig. 3.3: Esquema del mecanismo AM. Obtenida de [4]

Como se puede ver en la Fig. 3.3, el mecanismo AM consta de diferentes pasos. En la iniciación (a), el monómero activado reacciona con un alcohol dando lugar a un catión oxonio secundario con un hidrógeno activo y un grupo alcohol. En la propagación (b), este catión reacciona con un monómero cediendo un protón y dando lugar a otro monómero activo. La reacción puede continuar por reacción de este monómero activado con el alcohol anterior, dando lugar al crecimiento de la cadena polimérica, o bien, con otro alcohol, presente en el medio de reacción, para dar de nuevo una iniciación.



El mecanismo ACE tiene lugar en ausencia de grupos hidroxilo. Como se puede ver en la Fig. 3.4, se produce un ataque del grupo epoxi al monómero o a la cadena activa, alargando en una unidad la cadena polimérica.



a) iniciación



b) propagación

Fig. 3.4: Esquema del mecanismo ACE. Obtenido de [4]

Estos dos mecanismos no son excluyentes y compiten en un sistema dado. El balance entre uno y otro vendrá dado, entre otros factores, por la relación en la cantidad de grupos epoxi y la cantidad de grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo tienen un carácter nucleófilo más elevado que los grupos epoxi, y por tanto, en presencia de grupos hidroxilo, el mecanismo predominante será el AM [3].

3.4. Monómeros expansivos

Una reacción de polimerización conlleva, normalmente, una contracción o aumento de la densidad. Esto es debido a la formación de enlaces covalentes durante el proceso.

El paso de enlaces de Van der Waals a enlaces covalentes, que tienen una distancia de enlace más corta, provoca que las unidades monoméricas se muevan más cerca las unas de las otras, dentro del polímero, empaquetándose más juntas y provocando un incremento de la densidad en el polímero y, subsiguientemente, una contracción.

De los diferentes tipos de polimerización, la que presenta una menor contracción es la polimerización por apertura de ciclo, y la más desfavorable es la policondensación, ya que además, puede ir acompañada por la eliminación de una molécula en cada paso de reacción [5].



En el caso particular de las resinas termoestables, esta contracción puede dar lugar a tensiones internas del material, una reducción en la adherencia del sustrato y formación de microgrietas y microagujeros, que pueden reducir su vida útil [5], [6] y [7].

Este problema se puede solventar si se recurre a los monómeros expansivos, que son monómeros que durante el curado no sufren contracción o que incluso se expanden. En general, son compuestos bicíclicos que se abren pasando de una distancia covalente en la forma cíclica a una de Van der Waals en la forma abierta. Los monómeros expansivos han de cumplir los siguientes requerimientos:

- Los anillos han de tener como mínimo un átomo en común.
- Cada anillo ha de contener como mínimo un heteroátomo.
- Los anillos no se han de abrir simétricamente.

Entre los monómeros que sí cumplen los requerimientos de Bailey se encuentran los espiroortoésteres (SOEs), espiroortocarbonatos (SOCs) y bicicloortoésteres (BOEs) [5]. La polimerización de monómeros con estas estructuras lleva a cadenas que incorporan grupos éter y éster en el primer y tercer caso, y éter y carbonato en el segundo, como se puede observar en la Fig. 3.5.

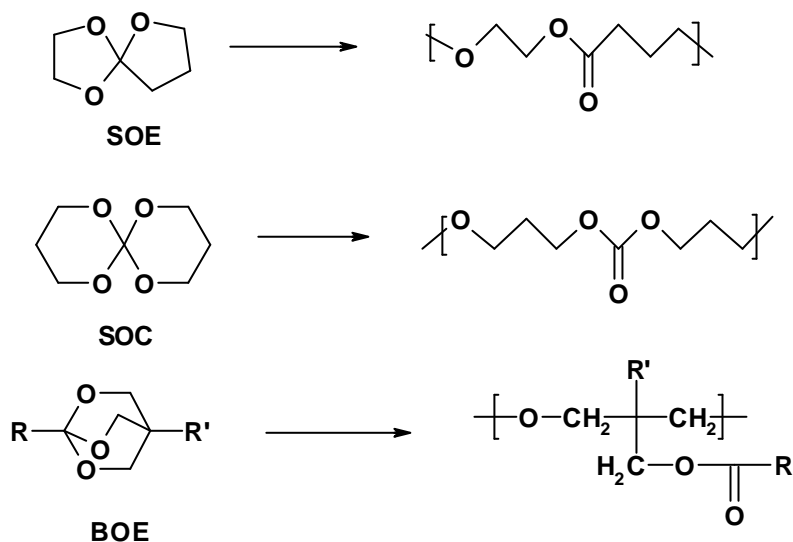


Fig. 3.5: Esquema de los diferentes monómeros expansivos y de su apertura dando lugar a la expansión. Obtenido de [5]



En la polimerización por apertura de anillo, la funcionalidad de los monómeros representados es dos, por lo que dan lugar a cadenas lineales. Para obtener redes tridimensionales es necesaria una funcionalidad mayor, que puede conseguirse a partir de monómeros que contengan al menos dos de estas estructuras o mediante copolimerización con un monómero con la funcionalidad adecuada, como es el caso de las resinas epoxi.

La síntesis de SOEs se lleva a cabo por la reacción de lactonas con epóxidos, como se puede observar más adelante en la Fig. 4.7 donde se resume el sistema de reacciones que tienen lugar en el sistema DGEBA/ γ -CL. Ahora bien, su elevado coste plantea la posibilidad de obtenerlos in-situ, durante el proceso reactivo, con la resina epoxi base y la lactona correspondiente. Durante el proceso de polimerización se espera que la lactona y el epóxido reaccionen dando lugar al correspondiente SOE, que después de abrirse lleva a la reducción de la contracción.

3.5. Propiedades termomecánicas

3.5.1. Comportamiento viscoelástico de los polímeros

El comportamiento mecánico de un polímero depende de diferentes factores: de la estructura química, del peso molecular, del grado de cristalinidad, del grado de entrecruzamiento, de la temperatura y del tiempo de aplicación de la sollicitación mecánica.

Esta dependencia respecto al tiempo es la consecuencia de la naturaleza de los materiales poliméricos. La respuesta de un material a una sollicitación mecánica no es instantánea. De hecho, sólo se observarán aquellos procesos que necesiten un tiempo inferior al tiempo de ensayo. En tiempos de ensayo cortos, fundamentalmente se manifestará el comportamiento elástico, como por ejemplo la deformación instantánea de los enlaces. En tiempos de ensayo más largos podrán tener lugar fenómenos de reordenación de las cadenas o cambios de conformación, que serán fenómenos con un tiempo de respuesta más largo y no necesariamente reversibles.

Este comportamiento respecto al tiempo es equivalente a la realización de ensayos isócronos a diferentes temperaturas, por lo cual se puede establecer una superposición tiempo-temperatura para las propiedades mecánicas de los polímeros.

Del comportamiento de los polímeros por encima y por debajo de la T_g se ha hablado anteriormente, en el apartado 3.1. Es en el entorno de la T_g donde los materiales poliméricos presentan el comportamiento viscoelástico.



La viscoelasticidad es el comportamiento intermedio entre el de un sólido elástico y un fluido viscoso. Fundamentalmente se manifiesta por los fenómenos de fluencia lenta y de relajación por tensión, con un comportamiento parecido a las funciones representadas en la Fig. 3.6.

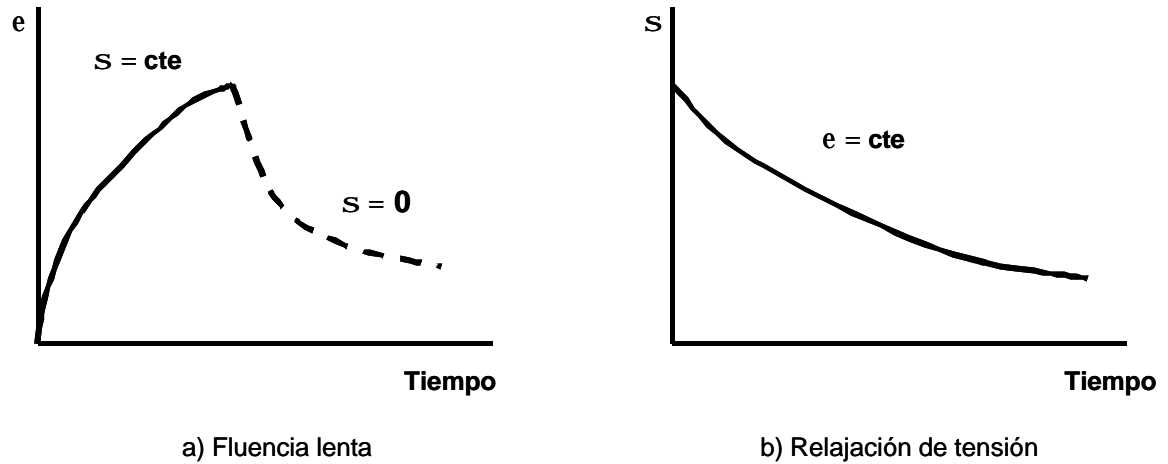


Fig. 3.6: Ensayos de fluencia lenta y relajación de tensión para un material polimérico

El comportamiento viscoelástico se asocia a la elasticidad reversible, propia de las cadenas macromoleculares, y a su flujo viscoso.

El comportamiento viscoelástico también se puede manifestar cuando se somete el material a sollicitaciones mecánicas periódicas. Así, si se aplica una deformación periódica

$$e = e^0 \sin(\omega t) \quad (\text{Ec. 3.1})$$

el material responde con una tensión resultante

$$S = S^0 \sin(\omega t + d) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde d es el desfase existente entre la tensión y la deformación, ω corresponde a la frecuencia de aplicación y los valores e^0 y S^0 corresponden a las amplitudes máximas de la variación de longitud y la tensión, respectivamente.

Como se puede ver, este comportamiento es un comportamiento intermedio entre el de un sólido elástico que sigue la ley de Hooke,



$$\mathbf{s} = E\mathbf{e} = E\mathbf{e}^0 \sin(\omega t) \quad (\text{Ec. 3.3})$$

y el de un fluido viscoso:

$$\mathbf{s} = \mathbf{h} \left(\frac{d\mathbf{e}}{dt} \right) = \mathbf{e}^0 \mathbf{h} \omega \cos(\omega t) = \mathbf{e}^0 \mathbf{h} \omega \sin(\omega t + \mathbf{p}/2) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde ahora el desfase \mathbf{d} vale $\mathbf{p}/2$

Para poder explicar mejor el comportamiento viscoelástico a sollicitaciones periódicas, se puede definir la deformación compleja como

$$\mathbf{e}^* = \mathbf{e}^0 \sin(i\omega t) = \mathbf{e}^0 (\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Y la tensión compleja como

$$\mathbf{s}^* = \mathbf{s}^0 \sin(i(\omega t + \mathbf{d})) = \mathbf{s}^0 (\cos(\omega t + \mathbf{d}) + i \sin(\omega t + \mathbf{d})) \quad (\text{Ec. 3.6})$$

De la misma forma, se define el módulo elástico complejo E^* de un material que sigue la ley de Hooke a partir de la tensión y de la deformación compleja como:

$$E^* = \frac{\mathbf{s}^*}{\mathbf{e}^*} = \frac{\mathbf{s}^0}{\mathbf{e}^0} \exp(i\mathbf{d}) = \frac{\mathbf{s}^0}{\mathbf{e}^0} (\cos \mathbf{d} + i \sin \mathbf{d}) \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Esta definición del módulo complejo da lugar a la aparición de dos nuevos parámetros. Uno es el módulo de almacenamiento

$$E' = \frac{\mathbf{s}^0}{\mathbf{e}^0} \cos \mathbf{d} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

y el otro es el módulo de pérdidas.

$$E'' = \frac{\mathbf{s}^0}{\mathbf{e}^0} \sin \mathbf{d} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

El módulo de almacenamiento E' representa la energía que el material almacena como consecuencia de la deformación, de manera reversible y recuperable. E'' representa la energía que el material disipa de manera irreversible. En polímeros, esta energía es la energía disipada en forma de calor por fricción interna que se produce debido a los cambios conformacionales que tienen lugar como respuesta a las sollicitaciones



mecánicas. Tanto E' como E'' son dos parámetros que dependen de la frecuencia y no del tiempo.

Otro parámetro importante que se puede definir es la relación entre los módulos de pérdidas y almacenaje:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

Aplicando estos conceptos de tensión, deformación y módulo complejos a un modelo mecánico concreto, se pueden llegar a deducir las diferentes expresiones para los diferentes parámetros en función de la frecuencia ω y de otras características del sistema.

3.5.2. Construcción del diagrama TTT

Los diagramas de transformación-tiempo-temperatura (TTT), aplicados originalmente a polímeros por Gillham, se utilizan cada vez más a menudo para caracterizar el proceso de curado en termoeestables [8]:

Un diagrama TTT es básicamente una representación de los tiempos de gelificación (t_{GEL}) y del tiempo de vitrificación (t_{VIT}) en curados isotérmicos en un amplio intervalo de temperaturas, que va desde la temperatura de transición vítrea (T_g) del prepolímero o monómero antes de curar (T_g^0) y la T_g del material completamente curado (T_g^∞). También pueden representarse los tiempos necesarios para alcanzar una conversión determinada a diferentes temperaturas a través de las líneas isoconversionales.

Los diagramas TTT se basan en los cambios fenomenológicos que se producen durante el curado, como son la vitrificación y la gelificación, como consecuencia de las reacciones químicas que convierten un fluido en un sólido en un proceso de entrecruzamiento [9].

A nivel molecular, la gelificación tiene lugar cuando se forma un polímero infundible e insoluble de peso molecular infinito. Este proceso sucede para cada sistema reactivo a una conversión química constante que se puede predecir teóricamente mediante la funcionalidad de los reactivos por la ecuación de Flory [10]. Técnicamente el punto de gelificación representa el estado en que el material no fluye y deja de ser procesable. La gelificación no implica ningún cambio químico en el proceso de curado por lo que no puede ser detectada experimentalmente por técnicas sensibles a la reacción química, como el DSC. Sin embargo las propiedades mecánicas y viscoelásticas



cambian durante la gelificación y pueden ser detectadas por métodos que midan estas propiedades como son DMTA y el TMA.

La vitrificación, que normalmente sigue a la gelificación, es el paso del estado líquido o gomoso a sólido o vitrificado. En la vitrificación el material solidifica y las reacciones químicas se retardan, pasando a ser reacciones controladas por difusión. La vitrificación tiene lugar cuando la T_g del material coincide con la temperatura de curado del material.

Las propiedades finales de un material están ligadas a la gelificación y a la vitrificación. Por este motivo el conocimiento de estos parámetros es importante a la hora de programar un sistema de curado con el fin de que las propiedades termoestables sean las óptimas para una aplicación específica [11] y [12].

Para la construcción del diagrama TTT son imprescindibles conocer cuando gelifica (t_{GEL}) y cuando vitrifica (t_{VIT}) el material. Se necesitan también tres temperaturas para su construcción, que son T_g^0 , la T_g^∞ , descritas con anterioridad, y la T_g^{GEL} que es la temperatura más baja a la que el material gelifica antes de vitrificar, y coincide con la temperatura a la que el material gelifica y vitrifica la vez.

Por debajo de la T_g^0 el material no se entrecruza. Entre la T_g^0 y la T_g^{GEL} el material se entrecruza hasta que la T_g se iguala a la temperatura de curado. En este momento el material vitrifica y la reacción pasa a estar controlada por difusión. Entre la T_g^{GEL} la T_g^∞ , primero el material gelifica y luego vitrifica cuando la temperatura de curado es igual a al T_g . Por encima de la T_g^∞ el material esta completamente curado y se mantiene en estado de caucho después de gelificar.

Muchos autores [12-15] han descrito diferentes metodologías para determinar la vitrificación y la gelificación, pero muchas veces estos métodos no coinciden obteniéndose resultados no comparables. Existen una serie de procedimientos para determinar la T_g , que miden un cambio en una de las propiedades del material cuando pasa de estado caucho a sólido. Como hemos visto anteriormente mediante la técnica de DSC se determina la T_g de los materiales. Durante el curado de una resina a medida que avanza la reacción aumenta la T_g de la muestra, desde la T_g^0 , de la resina sin curar, hasta la T_g^∞ , de la resina completamente curada. Existe una relación única entre la T_g y el grado de curado o conversión α de la muestra. La obtención de esta relación, así como la obtención de la α_{GEL} a través de los ensayos oscilatorios en el TMA comparados con



las curvas conversión-temperatura $\alpha - T$, obtenidas a través del estudio por DSC, nos permitirá construir los diagramas TTT para la formulación deseada.

Para determinar la relación $T_g - \alpha$ sin necesidad de experimentar a lo largo de toda la reacción, cosa que puede llegar a ser dificultosa y en algunos casos imposible, se han encontrado diferentes aproximaciones, como por ejemplo la ecuación de DiBenedetto [16]:

$$\frac{T_g - T_g^0}{T_g^0} = \frac{\left(\frac{\epsilon_X}{\epsilon_M} - \frac{F_X}{F_M} \right) \alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_X}{F_M} \right) \alpha} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

donde la T_g^0 corresponde a la transición vítrea del material sin curar, con la misma composición química que le polímero entrecruzado, ϵ_X / ϵ_M y F_X / F_M parámetros que dependen de la estructura de la red. Estas dos últimas relaciones son características de cada sistema, y se utilizan como parámetros variables para ajustar los conjuntos de puntos T_g y α experimentales.

Se puede simplificar la ecuación anterior imponiendo $T_g = T_g^\infty$ para $\alpha = 1$ y suponiendo:

$$\frac{T_g^\infty}{T_g^0} = \frac{\epsilon_X / \epsilon_M}{F_X / F_M} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

De manera que obtenemos una ecuación con un único parámetro ajustable:

$$\frac{T_g - T_g^0}{T_g^\infty - T_g^0} = \frac{\left(\frac{F_X}{F_M} \right) \alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_X}{F_M} \right) \alpha} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

En trabajos anteriores se ha verificado la bondad de las expresiones anteriores, existiendo únicamente algunas diferencias a conversiones altas [17] y [18].



4. Materiales y metodología experimental

4.1. Técnicas experimentales

4.1.1. DSC

El DSC es un instrumento que permite observar y cuantificar las diferentes transiciones energéticas que puede sufrir un material, ya sea por calentamiento o enfriamiento, con o sin cambio de fase o bien por reacción química.

En este caso se utilizará para observar diferentes fenómenos:

- Uno de los fenómenos que se ha estudiado a partir del DSC es el calor liberado durante el proceso de curado de la resina, tanto dinámica como isotérmicamente. La finalidad es la obtención de datos que permitan caracterizar la cinética del proceso de curado.
- El otro fenómeno que se ha estudiado a partir del DSC es la temperatura de transición vítrea T_g de los materiales sin curar, parcialmente curados y completamente curados. Para encontrar el valor de la temperatura de transición vítrea se han de realizar experiencias dinámicas dentro de un rango adecuado de temperaturas. La finalidad es la caracterización del material antes y después de curar y la obtención de la relación $T_g - a$ de la que se ha hablado con anterioridad y que es característica del proceso de curado de cada material.

Si se asume que el calor de reacción y el grado de conversión son directamente proporcionales, la velocidad de reacción y el grado de conversión se pueden calcular como:

$$\frac{da}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_{total}} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$a = \frac{\int_0^t (dH/dt)_t dt}{\Delta H_{total}} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$



donde $(dH/dt)_t$ representa la potencia liberada instantáneamente en un tiempo t , ΔH_{total} es el calor liberado durante todo el proceso reactivo y ΔH_t es el calor liberado hasta un instante t .

Los datos obtenidos de velocidad y grado de conversión en experiencias dinámicas, donde se mide la variación de la entalpía con la temperatura, e isotérmicas, en las que se mide la variación de la entalpía con el tiempo a una temperatura fija, se utilizarán para la obtención de parámetros cinéticos de la reacción.

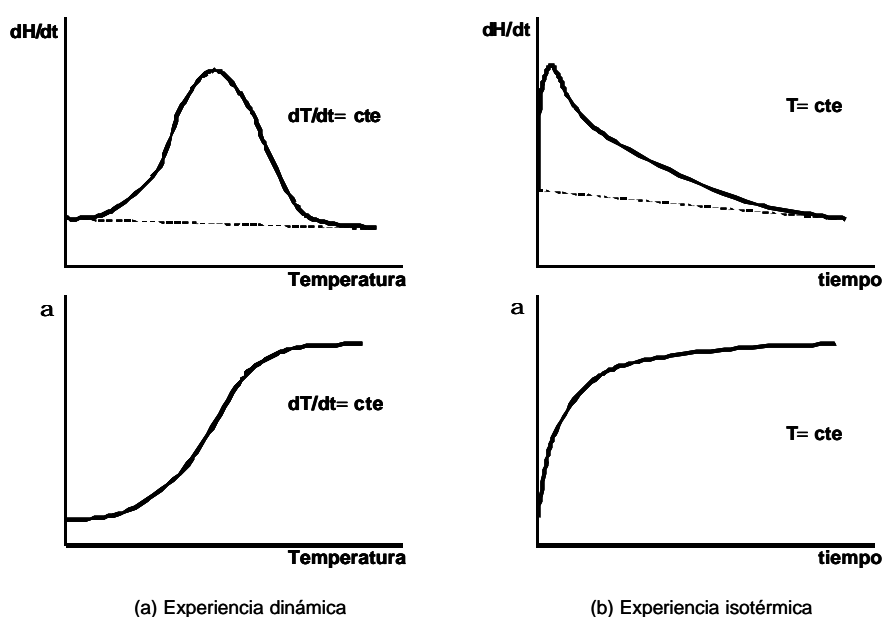


Fig. 4.1: Comparación de experiencias en DSC dinámicas e isotérmicas

Teóricamente, los datos cinéticos obtenidos a partir de experiencias isotérmicas, reflejan adecuadamente la realidad del proceso que se desarrolla. Pero presentan ciertas dificultades experimentales que complican la obtención de una cantidad suficiente de datos fiables para la realización del análisis y extraer conclusiones correctas. Si se realizan experiencias a temperaturas demasiado elevadas, el calor de reacción se libera muy rápidamente, causa por la que el DSC no puede llegar a registrar correctamente el calor liberado en los instantes iniciales. Por el contrario, a temperaturas demasiado bajas, el calor se libera tan lentamente y puede ser tan bajo que quede por debajo de los límites de detección del instrumento.



Una forma más rápida y sencilla de obtener datos cinéticos es realizar experiencias dinámicas, aunque tienen el inconveniente de que los resultados obtenidos pueden no reflejar adecuadamente el comportamiento real del sistema.

Con un tratamiento adecuado y asumiendo ciertas hipótesis se pueden simular correctamente experiencias isotérmicas a partir de estos datos. De esta forma, se obtienen directamente datos de velocidad y de conversión que facilitan el estudio de la cinética del proceso.

La relación $T_g - \alpha$ es un indicador de cómo evoluciona la estructura del material conforme avanza la reacción. Obviamente, la T_g aumenta con el grado de conversión. Por ello, dado un material del que se desconoce su grado de curado podríamos determinar en que punto se encuentra si determinásemos su transición vítrea. El DSC es un instrumento que permite encontrar esta relación de manera sencilla. Para ello realizamos un curado parcial con el DSC, isotérmico o dinámico, después enfriamos bruscamente la muestra hasta una temperatura suficientemente baja y realizamos posteriormente una experiencia dinámica, durante la cual se observa primero la transición vítrea y después el calor residual, a partir del cual se determina el grado de conversión de la muestra. Con una serie de datos experimentales y a través de diferentes aproximaciones determinaremos esta relación a lo largo de toda la reacción tal como se ha visto con anterioridad.

4.1.2. FTIR

El FTIR es un instrumento que permite la obtención de espectros de infrarrojos de una manera más rápida que los clásicos espectros de barrido.

El FTIR del laboratorio dispone de un accesorio para realizar espectros ATR (reflectancia total atenuada). Cuando la radiación incide sobre un medio transparente como el ZnSe, Ge o diamante, ésta es parcialmente reflejada. Si este medio actúa de interficie entre el vacío, que es por donde incide la onda, y una sustancia menos densa y parcialmente transmisora, parte de la radiación es absorbida. Esto es debido a que la radiación puede penetrar una cierta distancia dentro de la sustancia. Por esto, muchas sustancias líquidas y sólidas, que presentan absorción en la región media del espectro de IR, pueden ser analizadas.

En cualquier caso, antes de la realización de un espectro o una serie de espectros sobre una muestra, se ha de realizar un blanco sin muestra porque de esta manera se tendrá en cuenta el efecto del aire o del medio presente entre la muestra y la interficie.



A parte de ser un instrumento de caracterización de muestras, el FTIR, permite hacer un seguimiento de las diferentes reacciones que pueden darse durante un proceso de curado isotérmico. Un seguimiento correcto requiere lo siguiente:

- La identificación de señales de los grupos reactivos a los que se sigue su evolución.
- Una buena resolución de las señales que faciliten su integración, y por tanto, la cuantificación de los grupos funcionales.
- La presencia de una banda que corresponda a un grupo funcional inerte, que permita normalizar las señales correspondientes a los grupos reactivos.
- Un control adecuado del tiempo mientras se registran los espectros.

La normalización de las señales es muy importante cuando se trabaja con el FTIR debido a que la absorbancia de la señal puede depender de factores físicos como el grueso de la muestra. Durante el proceso de curado pueden producirse cambios lo suficientemente significativos como para ser necesaria la normalización a la hora de cuantificar correctamente los grupos funcionales.

Para los estudios con FTIR, se calienta la superficie del ATR hasta la temperatura a la que se quiera realizar el espectro, se coloca la muestra y se registran los espectros cada cierto tiempo. Cada vez que se cambia la temperatura o se alteran las condiciones del ambiente es necesario realizar un blanco antes de registrar los espectros.

A partir de los espectros registrados se obtiene la relación absorbancia-tiempo para las diferentes señales. La absorbancia indica la cantidad de grupo funcional que hay en un determinado momento, lo que permite obtener el valor de la conversión del grupo funcional.

Una de las dificultades que se pueden encontrar es que las señales estén solapadas, hecho que conlleva realizar un tratamiento matemático de las señales para separarlas mediante un software adecuado.

4.1.3. DMTA

El DMTA es un instrumento que permite estudiar la respuesta de un material a sollicitaciones mecánicas periódicas. Permite realizar experiencias dinámicas e isotérmicas y variar la frecuencia de deformación.



El DMTA permite hacer un seguimiento del módulo conservativo o de almacenamiento E' y del desfase existente entre la tensión y la deformación a partir del parámetro $\tan \delta$.

A partir de esta técnica experimental se pueden determinar diferentes características de los materiales:

- El módulo elástico E' del material, en condiciones de temperatura normal.
- La masa molecular entre entrecruzamientos (M_c) se puede estimar utilizando la simplificación de la teoría de elasticidad de los elastómeros [19] con la siguiente ecuación:

$$M_c = \frac{3frRT}{E'_r} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta en K (que toma un valor de $T_g + 50$ °C), E'_r es el módulo relajado a esta temperatura, r es la densidad de la muestra curada y f es un factor experimental cercano a la unidad para la mayoría de los polímeros.

- La temperatura de transición vítrea (T_g). Al igual que en el DSC, es un fenómeno que se observa en experiencias dinámicas. Se parte de una temperatura baja, en la que el material se encuentra en estado vítreo y tiene un comportamiento rígido y elástico (el valor de $\tan \delta$ es muy bajo y el E' muy alto). Al aumentar la temperatura, la transición vítrea se detecta por una caída brusca en el módulo de almacenamiento E' y como un máximo en $\tan \delta$. El módulo de pérdidas E'' también experimenta un máximo pero un poco antes que el parámetro $\tan \delta$.
- A partir del pico que experimenta $\tan \delta$ se puede determinar también la dispersidad de la muestra por el ancho del pico, y la importancia de la transición a partir de la altura o área del pico.

La ventaja de esta técnica es su capacidad para determinar alguna de las características de los materiales de una manera muy clara y evidente, como es el caso de la T_g . El inconveniente que presenta es que el valor que se obtiene de la T_g depende de la frecuencia a la que se somete la muestra. A menos frecuencia, las cadenas tienen más facilidad y más tiempo para reorganizarse y conseguir un estado de equilibrio, por lo cual el material se relaja a una temperatura más baja.



4.1.4. Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica experimental que permite detectar y cuantificar la pérdida de masa de una muestra sometida a temperatura elevada.

El análisis termogravimétrico permite detectar, mediante experiencias dinámicas o isotérmicas, los diferentes procesos de degradación que puedan tener lugar, y caracterizar la cinética de los procesos realizando un tratamiento de los resultados similar al que se puede hacer para caracterizar las cinéticas de polimerización.

Es una técnica que por sí sola no da información sobre los procesos que tienen lugar. Por tanto, ésta se puede utilizar combinándola con otras, como la espectrometría de masas, espectrofotometría UV o FTIR, que permiten analizar los volátiles generados.

4.1.5. TMA

El TMA permite medir la variación del grosor de las muestras que son sometidas a procesos de calentamiento o enfriamiento o de reacción química. La información que se puede obtener es la siguiente:

- Temperatura de transición vítrea.
- Coeficientes de dilatación térmica de los materiales.
- Punto de gelificación en el curado de las resinas termoeestables.
- La expansión o la contracción química de la muestra mientras ésta reacciona.

En este proyecto se utilizará el TMA para determinar el punto de gel en el curado de las diferentes formulaciones. El procedimiento a seguir en el análisis termomecánico es preparar la muestra de la resina sin curar e introducirla en el TMA. Se aplica a la muestra una fuerza oscilatoria de 0,0025 N a 0,01 N con una frecuencia de 1 Hz durante un calentamiento a 5 °C/min.

Así se realiza un curado dinámico-oscilatorio en el TMA y se determina el punto de gelificación como el punto en que disminuye la amplitud de las oscilaciones. Antes de gelificar el material es líquido y altamente deformable, cuando el material gelifica gana estabilidad mecánica y deja de ser deformable. Mediante ensayos de solubilidad puede comprobarse como cuando disminuye la amplitud de las oscilaciones el material pasa a ser fuertemente insoluble y por tanto a estar gelificado [18] y [20].



La contracción que experimentan los materiales poliméricos durante la reacción puede dar lugar a tensiones internas, como se ha comentado anteriormente, por lo que hay que estudiar si esta contracción se produce antes o después de la gelificación. La contracción que experimentan los materiales termoestables en el estado líquido, antes de la gelificación, no produce tensiones, mientras que la contracción en el estado sólido, después de la gelificación, sí que produce tensiones.

4.1.6. Cálculo densidades

La contracción que experimentan los materiales termoestables durante el curado es un factor importante a la hora de caracterizarlos, ya que puede ser causante de la aparición, entre otras, de tensiones internas que pueden afectar a sus propiedades mecánicas.

Una forma sencilla de caracterizar esta contracción es midiendo la densidad de la resina antes y después de su curado. La contracción de la resina se calcula de la siguiente forma:

$$\% \text{ contracción} = 100 \cdot \left(1 - \frac{r_m}{r_p} \right) \quad (\text{Ec. 4.4})$$

donde r_m y r_p son las densidades antes (monómero) y después de curar (polímero), respectivamente.

La densidad de la resina antes de curar se mide a través de un picnómetro previamente tarado. Éste se llena con la muestra de resina sin curar y se pesa. Con la masa del picnómetro, la masa obtenida con la muestra y el volumen del picnómetro se calcula la densidad.

La densidad de la resina curada se calcula a través del método de flotación. Éste es un método indirecto de cálculo de la densidad, ya que no consiste en el cálculo de la densidad de la resina curada, sino que consiste en medir la densidad de una solución que tiene la misma densidad que la resina curada.

Para la realización de este método se preparan dos soluciones salinas con densidades diferentes, que han de estar por encima y por debajo de la densidad que se espera encontrar. Se llena parcialmente una probeta con una de las dos soluciones y se añade una muestra de resina curada. Si la densidad de la muestra es mayor que la de la solución se hundirá. Por lo tanto, añadiendo la otra solución se consigue igualar la densidad de la resina y del medio. Este hecho se observa cuando la muestra se encuentra en equilibrio en el medio, es decir, que ni se hunde ni asciende. Entonces, con



la ayuda del picnómetro se determina la densidad de la solución, que será la misma que la de la resina.

4.2. Análisis cinético en sistemas heterogéneos en fase condensada

4.2.1. Análisis cinético

La cinética de un proceso de curado se puede expresar a partir de la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{da}{dt} = k(T)f(a) \quad (\text{Ec. 4.5})$$

donde da/dt es la velocidad de reacción, $k(T)$ la constante cinética que depende de la temperatura y $f(a)$ es una función que depende del grado de conversión a y está asociada al mecanismo de reacción.

Si se asume que la constante de velocidad $k(T)$ sigue la ley de Arrhenius, ésta se puede expresar de la siguiente forma:

$$k(T) = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Donde k_0 es el factor pre-exponencial (o de frecuencia), E_a es la energía de activación y R la constante universal de los gases.

Sustituyendo la ecuación de Arrhenius, la Ec. 4.5 queda transformada de la siguiente forma:

$$\frac{da}{dt} = k_0 e^{-E_a/RT} f(a) \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Esta expresión es general, y se puede aplicar tanto en experiencias a temperatura constante como a temperatura variable. El primer caso es el más sencillo, y la integración de la Ec. 4.7 conduce a:

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = k_0 e^{-E_a/RT} t \quad (\text{Ec. 4.8})$$

esta puede expresarse en su forma logarítmica como:



$$\ln t = \ln \left[\frac{g(\mathbf{a})}{k_0} \right] + \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

donde $g(\mathbf{a})$ es una función que sólo depende de la conversión y es función del modelo cinético.

En experiencias dinámicas la temperatura no es constante y, por tanto, la integración de la Ec. 4.7 no es tan sencilla. Se define la velocidad de calentamiento $\mathbf{b} = dT/dt$, que será constante, de forma que se puede expresar la velocidad de reacción como:

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{b} \frac{d\mathbf{a}}{dT} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Sustituyendo esta ecuación en la Ec. 5.7 e integrando se obtiene el siguiente resultado:

$$g(\mathbf{a}) = \int_0^{\mathbf{a}} \frac{d\mathbf{a}}{f(\mathbf{a})} = \frac{k_0}{\mathbf{b}} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Existen diferentes aproximaciones para resolver esta integral, siendo las más usuales la aproximación de Coats-Redfern [21]:

$$\ln \frac{g(\mathbf{a})}{T^2} = \ln \left[\frac{k_0 R}{\mathbf{b} E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

que reordenada queda:

$$\ln \frac{\mathbf{b}}{T^2} = \ln \left[\frac{k_0 R}{g(\mathbf{a}) E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

y la aproximación de Doyle [22] en forma logarítmica:

$$\log \mathbf{b} = \log \left[\frac{k_0 E_a}{g(\mathbf{a}) R} \right] - 2.315 - \frac{0.4567 E_a}{RT} \quad (\text{Ec. 4.14})$$

La metodología isoconversional [23] asume que el mecanismo de reacción depende únicamente del grado de conversión y no de la temperatura en experiencias isotérmicas, ni tampoco de la velocidad de calentamiento en experiencias dinámicas.



4.2.2. Determinación de parámetros cinéticos

La cinética asociada a un proceso químico no queda perfectamente caracterizada hasta que no se conoce lo que se denomina el triplete cinético: la energía de activación E_a , el factor pre-exponencial k_0 y el modelo cinético, representado por las funciones diferencial $f(a)$ o integral $g(a)$.

Conocido el modelo (funciones $f(a)$ o $g(a)$), la caracterización del proceso químico quedaría resuelta, pero en la mayoría de los casos o es desconocido o es demasiado complejo, y en cualquier caso se ha de recurrir a modelos fenomenológicos simplificados que aproximen el comportamiento del sistema.

4.2.2.1. Métodos integrales

La obtención de la energía de activación E_a es sencilla, asumiendo las hipótesis del método isoconversional. En experiencias isotérmicas es suficiente realizar diversos experimentos a diferentes temperaturas y, dado un grado de conversión α , representar el $\ln t$ frente a $1/T$. Para cada grado de conversión, la pendiente de la recta da la energía de activación E_a , mientras que el término independiente relaciona k_0 y $g(a)$, según se puede ver en la Ec. 4.9.

En experiencias dinámicas, que es la metodología utilizada en este trabajo, el procedimiento es ligeramente diferente. En lugar de realizar experiencias a temperaturas diferentes, se realizan a diferentes velocidades de calentamiento b . Por el método de Ozawa [24], y utilizando la Ec. 4.14 se representa para cada grado de conversión $\log b$ frente a $1/T$. La pendiente de la recta, obtenida por regresión lineal, da la energía de activación para esa conversión, mientras que el término independiente relaciona igualmente el factor pre-exponencial y el modelo. Otro método consiste en representar $\ln(b/T^2)$ frente a $1/T$ para cada grado de conversión a partir de la Ec. 4.13. De nuevo, la pendiente de cada recta también da la energía de activación asociada a cada grado de conversión y la ordenada en el origen un parámetro que relaciona k_0 y $g(a)$. En adelante se referirá este método como el de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [25] y [26].

4.2.2.2. Métodos diferenciales

Se puede obtener un resultado similar al método integral tomando logaritmos a la ecuación diferencial Ec. 4.7 y representando $\ln(da/dt)$ frente a $1/T$. Para cada grado de



conversión, la pendiente de la recta da la energía de activación E_a , mientras que el término independiente relaciona $f(a)$ y k_0 [27] según se observa en la Ec. 4.15.

$$\ln \frac{da}{dt} = \ln[k_0 f(a)] - \frac{E}{RT} \quad (\text{Ec. 4.15})$$

4.2.2.3. Modelos cinéticos

Existen diferentes formas para determinar el modelo cinético. Uno de ellos es el método de Criado [28], basado en las curvas master reducidas. Combinando las Ec. 4.7 y 4.12 y usando como punto de referencia $a=0.5$, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{z(a)}{z(0.5)} = \frac{f(a)g(a)}{f(0.5)g(0.5)} = \left(\frac{T_a}{T_{0.5}} \right)^2 \frac{(da/dt)_a}{(da/dt)_{0.5}} \quad (\text{Ec. 4.16})$$

donde 0.5 corresponde a la conversión en $a=0.5$.

La parte izquierda de la Ec. 4.16, $f(a)g(a)/f(0.5)g(0.5)$ representa la curva teórica característica de cada mecanismo de reacción, mientras que la parte derecha de la igualdad se puede calcular a partir de los datos cinéticos obtenidos de las experiencias dinámicas. Comparando la curva experimental con las diferentes curvas reducidas teóricas se puede llegar a aproximar el modelo. Ahora bien, este método tiene el inconveniente que diferentes modelos, que no representan situaciones parecidas, pueden dar lugar a las mismas curvas reducidas (ver Fig. 4.2). Además, presupone que los parámetros cinéticos integrales (Ec. 4.12) y diferenciales (Ec. 4.7) son los mismos.



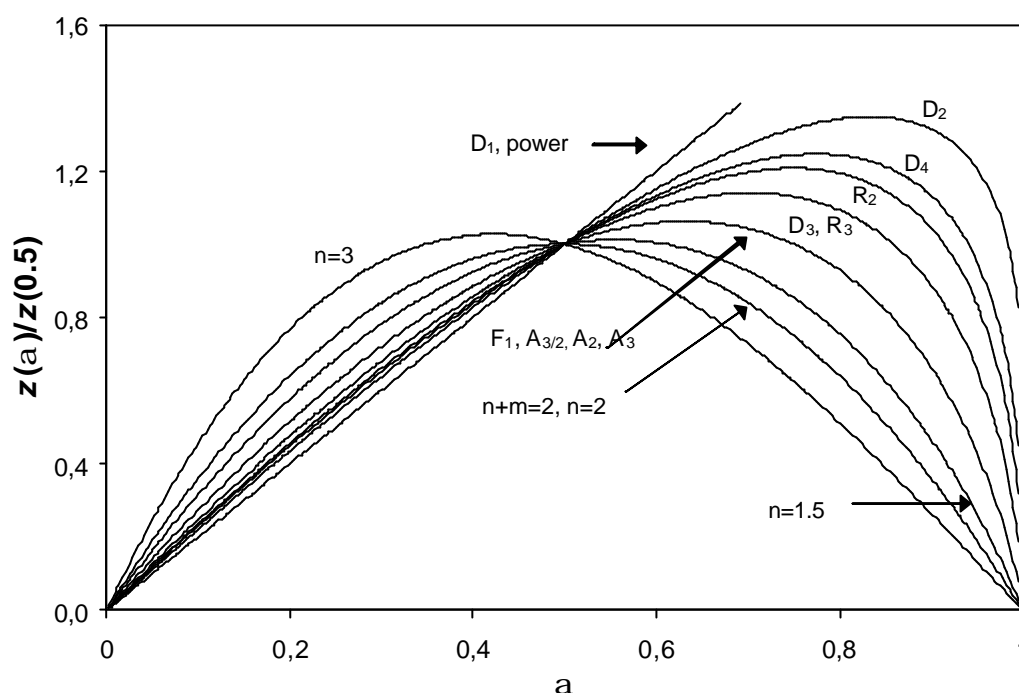


Fig. 4.2: Curvas master reducidas. Método de criado

Otro método utilizado para determinar el modelo cinético es el de Coats-Redfern [21]. Se parte de la Ec. 4.12, donde aparecen todos los parámetros cinéticos separados. Por el análisis isoconversional, se ha constatado que es posible encontrar la energía de activación, pero que el factor pre-exponencial y el modelo aparecen relacionados. Suponiendo conocido el modelo, se puede representar el $\ln(g(a)/T^2)$ frente a $1/T$ a partir de las diferentes experiencias dinámicas. Por regresión lineal se obtiene la pendiente que da la energía de activación global del sistema, y la ordenada en el origen que permite obtener el factor pre-exponencial k_0 . Se escoge el modelo cinético que da una energía de activación global similar a la isoconversional y una buena regresión.

4.2.3. Simulación de experiencias cinéticas

Debido a las dificultades experimentales existentes en la obtención de resultados fiables mediante experiencias isotérmicas, el análisis isoconversional de experiencias dinámicas da la posibilidad de obtener parámetros cinéticos del proceso y simular experiencias isotérmicas a partir de ellos. En trabajos anteriores [6], [17] y [18] se ha demostrado la validez de esta metodología para caracterizar la cinética de los diferentes procesos químicos.



La simulación isotérmica se ha realizado de forma directa, sin necesidad de conocer el modelo, aplicando los datos isoconversionales dinámicos a la ecuación isoconversional isotérmica. Puede observarse como los datos dinámicos $\ln[k_0 R/g(a) E_a]$ y E_a de la Ec. 4.13 se encuentran directamente relacionados con los datos isotérmicos $\ln[g(a)/k_0]$ y E_a de la Ec. 4.9.

En este proyecto se verifica la validez de esta metodología a partir de la realización de experiencias dinámicas con el DSC, simulando experiencias isotérmicas a partir de los resultados dinámicos. Se compararán los resultados de la simulación con los obtenidos por curado isotérmico en FTIR.

4.3. Materiales utilizados

Los materiales y reactivos que se han utilizado han sido:

- Resina epoxi DGEBA
- Una lactona, la γ -CL
- Iniciador: triflato de iterbio $\text{Yb}(\text{OTf})_3$
- Acetona industrial
- Bromuro potásico
- Agua desionizada
- Hidróxido potásico

4.3.1. Propiedades de la resina DGEBA

El nombre químico de la resina epoxi DGEBA es diglicidil éter de bisfenol A. Tiene un peso molecular de 374 g/mol y un peso equivalente de 187 g/eq. Su estructura se muestra en la Fig. 4.3.

Es un líquido semi-sólido incoloro. A 25 °C tiene una densidad de 1.16 g/cm³. No es soluble en agua pero sí en acetona y disolventes aromáticos como el benceno. La DGEBA ha sido suministrada por SHELL, con el nombre comercial de *Epikote® 828*.



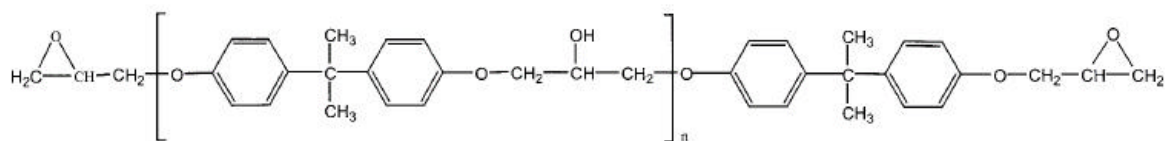


Fig. 4.3: Resina epoxi DGEBA ($n = 0, 1, 2 \dots$)

El diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) es una resina epoxi comercial que se obtiene por reacción de la epíclorohidrina con el bisfenol A en presencia de un catalizador básico, generalmente sosa cáustica.

Las propiedades de la resina DGEBA dependen del valor de n que indica el número de unidades repetitivas que tiene el polímero. En productos comerciales, n varía entre 0 y 25.

4.3.2. Propiedades de la γ -CL

El nombre químico de la γ -CL es γ -etil- γ -butirolactona y tiene como número CAS el [695-06-7]. Su fórmula molecular es $C_6H_{10}O_2$, y tiene un peso molecular de 114.14 g/mol. Su estructura se muestra en la Fig. 4.4.

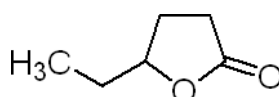


Fig. 4.4: Estructura de la γ -CL

A temperatura ambiente es un líquido, y su densidad es 1,023 g/ml. La γ -CL ha sido suministrada por FLUKA, INC., con una pureza del 97%.

4.3.3. Identificación por FTIR de las especies reactivas

Debido a que se va a realizar un seguimiento por FTIR de la reacción entre la resina DGEBA y la γ -CL, se ha efectuado una identificación previa de las bandas características de cada una de las especies.

En las Fig. 4.5 y 4.6 se muestran los espectros de FTIR de la resina DGEBA y de la γ -CL respectivamente, con los picos significativos señalados.



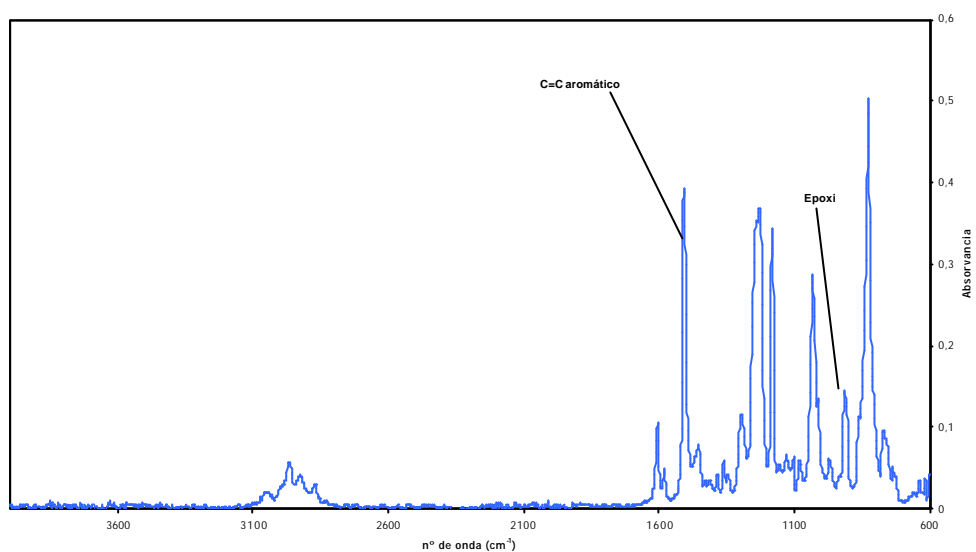


Fig. 4.5: Espectro FTIR de la DGEBA

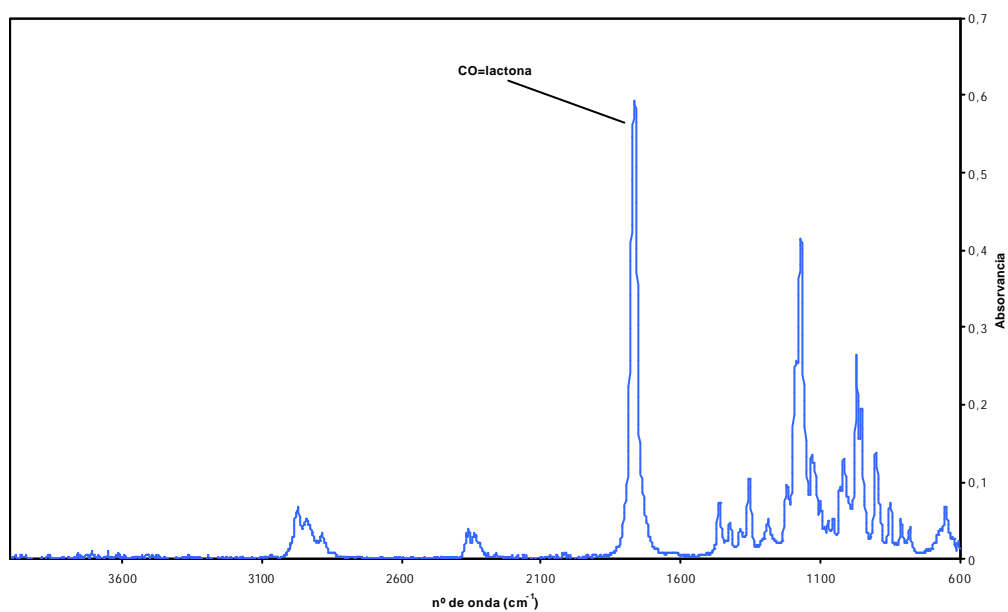


Fig. 4.6: Espectro FTIR de la γ -CL



4.3.4. Reactividad del sistema DGEBA- γ -CL

En el sistema DGEBA/ γ -CL únicamente la DGEBA tiene la capacidad de homopolimerizar ya que la homopolimerización de la γ -CL está impedida por razones termodinámicas [29], [30] y [31].

Cuando se unen en el mismo sistema reactivo la resina DGEBA y la γ -CL las posibilidades de reacción aumentan. Anteriormente se ha comentado que una de las características de las lactonas es que cuando reaccionan con grupos epoxis pueden dar lugar a los llamados espiroortoésteres (SOEs), que son un tipo de monómero expansivo. Por ello es de esperar que en los sistemas DGEBA/ γ -CL se formen grupos SOEs.

Estos SOEs formados son estructuras intermedias que tienen la capacidad de homopolimerizar o copolimerizar con los grupos epoxi formándose nuevas especies. En estudios anteriores [7] se ha observado que la copolimerización DGEBA/SOE es un proceso más favorecido cinéticamente que la homopolimerización de los grupos SOEs, y que este último proceso sólo tiene lugar de forma importante cuando se agotan los grupos epoxi.

En la Fig 4.7 quedan reflejadas las reacciones que pueden tener lugar durante el transcurso del curado del sistema DGEBA / γ -CL.



Las experiencias realizadas mediante las diversas técnicas estudiadas han demostrado que en el sistema DGEBA / γ -CL existe la posibilidad del retorno de algunas especies a su estado inicial en momentos avanzados del proceso quedando retenidas en retículo formado. Este fenómeno que se conoce como depolimerización afecta principalmente a la γ -CL y parece razonable que se rija por el esquema presentado en la Fig. 4.8.

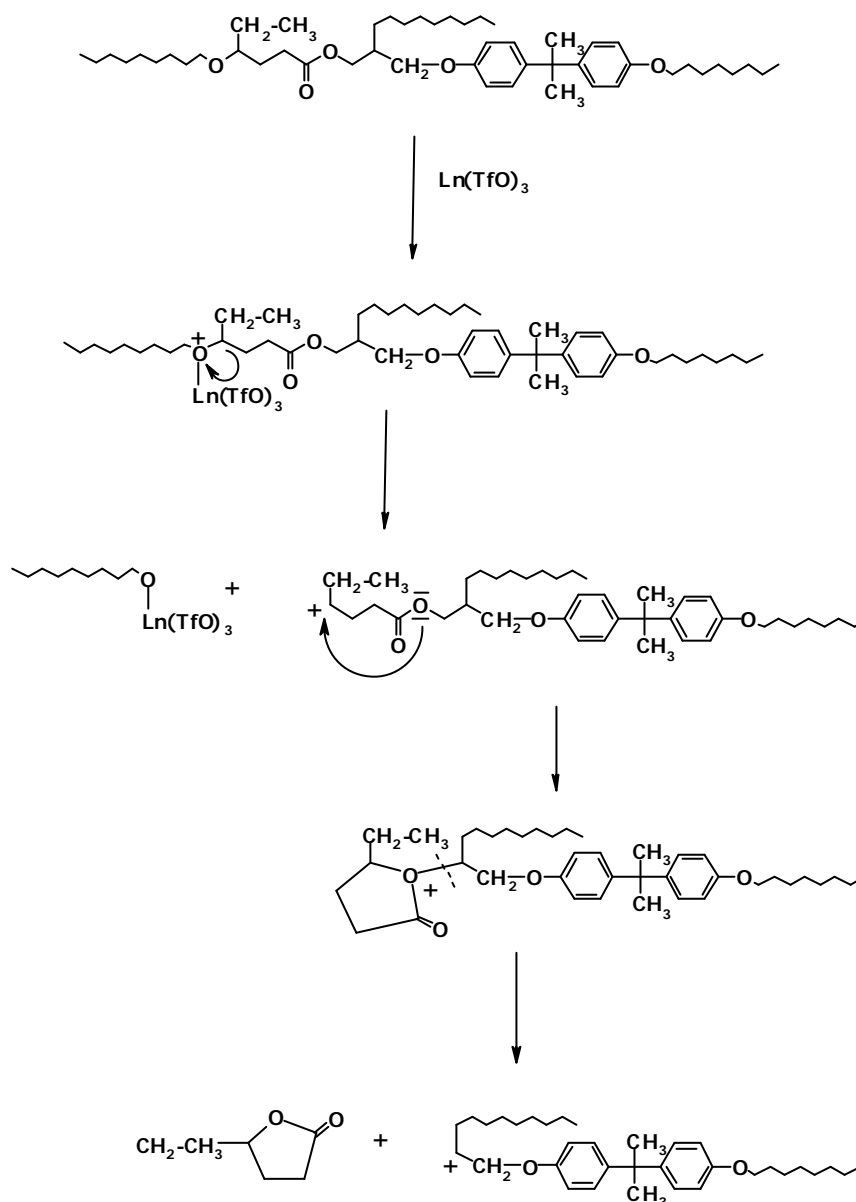


Fig. 4.8: Esquema de las reacciones relacionada con la depolimerización de la γ -CL presentes en el sistema DGEBA / γ -CL



4.4. Instrumental

El instrumental utilizado ha sido el siguiente:

- Calorímetro Mettler DSC-821e, con brazo robótico TSO 801RO.
- Espectrofotómetro Bomem Michelson MB 100 con un accesorio ATR, con control térmico y soporte de diamante (Golden Gate heated single-reflection diamond ATR, SpecacTecnokroma), para la obtención de espectros por FTIR.
- Analizador termomecánico Mettler TMA40.
- Termobalanza Mettler TG 50.
- Analizador DTMA Rheometrics PL-DMTA MKIII.
- Como material de laboratorio se ha utilizado:
 - Espátulas de diferente medida para la preparación de formulaciones y muestras.
 - Recipientes de cristal y tapón de plástico para la preparación de las formulaciones.
 - Parafilm para sellar los recipientes de cristal.
 - Pinzas.
 - Cápsulas de aluminio para el DSC.
 - Crisoles cerámicos de SiO_2 para la TGA.
 - Placas cerámicas de SiO_2 como soporte de las muestras para el TMA.
 - Fibra de vidrio silanizada para preparar las muestras para el TMA.
 - Picnómetro para la medida de las densidades de la resina sin curar y curada.
 - Dos matraces aforados de 250 ml para la preparación de las disoluciones de KBr que se utilizaran para medir la densidad de la resina curada.
 - Probeta para la realización de los ensayos de flotación (medida de la densidad).



- Una sierra circular con control de velocidad y líquido refrigerante.

4.5. Preparación de las formulaciones

Las formulaciones preparadas en el laboratorio se han expresado como X:Y:Z, dónde:

- X: número de moles de resina epoxi DGEBA respecto a la γ -CL. Cuando no hay γ -CL se utiliza un 1.
- Y: número de moles de γ -CL respecto a la resina DGEBA. Cuando no está presente en la formulación se expresa con un 0.
- Z: número de phr (partes por 100 partes de mezcla) de iniciador utilizados en la formulación.

Por lo tanto una formulación con una relación DGEBA/ γ -CL de 3:1 y 3 phr de iniciador se expresaría como DGEBA/ γ -CL/Yb 3:1:3, mientras que una formulación que no tuviera γ -CL, con 2 phr de iniciador, se expresaría como DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:2.

Las formulaciones se han preparado en recipientes de cristal sobre una balanza, previamente tarada. La adición de los componentes se ha realizado según este orden: iniciador, γ -CL y finalmente DGEBA.

Una vez realizadas las muestras, éstas se han cerrado con el tapón de plástico, etiquetado para su posterior identificación, sellado con el parafilm y almacenado en el congelador a -20 °C, para evitar posibles prepolimerizaciones.

4.6. Preparación de las muestras

4.6.1. DSC

Las muestras se han preparado en cápsulas de aluminio a las que se les han hecho dos orificios para eliminar los posibles volátiles que se formen durante el proceso reactivo.

4.6.2. FTIR

Para la realización de las experiencias cinéticas primero se ha fijado la temperatura del ATR y después se ha depositado una gota de la muestra a analizar sobre el ATR del



espectrofotómetro, con ayuda de la espátula. Finalmente se han registrado diferentes espectros a lo largo del tiempo.

Para la obtención de espectros de muestras sólidas, como por ejemplo sustancias puras, residuos obtenidos de las degradaciones o muestras curadas, sólo hay que depositar la muestra sobre el dispositivo ATR y presionarla con el accesorio incorporado al equipo.

4.6.3. DMTA

Para la realización de las muestras se ha utilizado un molde compuesto por dos placas de acero recubiertas de teflón y una pieza interna también de teflón. Todas estas piezas están mecanizadas para que se puedan introducir tornillos que ayudarán a cerrar y fijar los componentes del molde. Las dimensiones internas del molde son: unos 85 mm de largo, 32 mm de ancho y 1.7 mm de grosor. En este caso se han realizado muestras de 9 g.

A estas muestras se les ha realizado un curado en dos fases: en la primera se ha introducido la muestra en un horno a 150 °C durante 5 horas y en la segunda fase se ha introducido la muestra en un horno a 180 °C 4 horas más, asegurándose, de esta forma, un curado completo de la muestra. Una vez frías, las placas realizadas se han cortado formando probetas de 9 mm de ancho y unos 20 mm de largo con la ayuda de una sierra circular. Las condiciones de trabajo de esta sierra circular han sido de unas 200 rpm y se ha refrigerado con un líquido refrigerante para evitar la degradación o el postcurado de las muestras alrededor de la zona de trabajo.

4.6.4. TGA

Para la realización de termogravimetrías, se han preparado muestras de unos 10 mg en crisoles de SiO₂. Se han utilizado muestras de resina sin curar por un lado, y por otro, muestras de resina previamente curadas, que se han tenido que cortar con instrumental adecuado.

4.6.5. TMA

Para el TMA se han utilizado muestras de resina no curadas, por lo que se han tenido que preparar en un soporte adecuado para su uso. Como soporte de las muestras se han utilizado dos placas cerámicas de SiO₂ circulares y fibra de vidrio silanizada, en la que se impregnaba la muestra. Las probetas se han realizado depositando una gota de muestra sobre cada una de las placas cerámicas. A una de las placas se le ha colocado la fibra de vidrio, previamente cortada, de manera que ésta se ha impregnado de resina. A continuación, se ha colocado la segunda placa encima de la fibra de vidrio, quedando la



cara con resina en contacto con la fibra. De esta forma, se obtiene una estructura de tipo *sandwich*.

4.6.6. Densidades

Para el estudio de las densidades se han utilizado dos muestras: resina sin curar y resina curada. En primer lugar, se han estudiado las muestras de resina sin curar mediante el uso del picnómetro, y posteriormente, estas mismas muestras se han curado en una estufa igual que se ha hecho para preparar las muestras de DMTA. Una vez curadas se ha cortado de cada muestra una pequeña porción, aproximadamente de 100 mm², y se ha estudiado la densidad mediante el método de flotación anteriormente comentado en el apartado 4.1.6.

Para la medición de la densidad por este método se han utilizado las siguientes disoluciones: como disolución de menor densidad se ha utilizado agua destilada y como disolución concentrada se ha utilizado una de KBr, cuya concentración y densidad se han obtenido a partir de datos tabulados [32].



5. Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a:

- El estudio de la cinética del proceso de curado.
- La caracterización general de la resina curada y sin curar.
- La construcción de los diagramas TTT y la determinación de la conversión a la gelificación.
- Las propiedades dinamomecánicas de los materiales curados.
- La degradación térmica.

5.1. Estudio del comportamiento de la cinética de curado (DSC)

5.1.1. Introducción

Se han llevado a cabo diferentes experimentos con el DSC para caracterizar la resina y su proceso de curado. Se han utilizado como formulaciones base la DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3 y DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3 para comparar las diferentes metodologías cinéticas y establecer qué métodos se adaptan mejor a su caracterización. Posteriormente se han realizado experiencias con el resto de formulaciones propuestas (3:1:3, 1:1:3, 1:2:3) con el fin de realizar el estudio del comportamiento de la cinética del curado para todo el sistema.

Se han realizado curados dinámicos a 2, 5, 10 y 15 °C/min entre 0 y 250 °C para analizar la cinética del proceso y encontrar el calor de reacción. Tras estos curados se ha realizado un segundo barrido a 10 °C/min para determinar la T_g del material curado. También curados dinámicos a 10 °C/min de -100 a 200 °C con el fin de encontrar la transición vítrea de la mezcla antes del curado. Las muestras que se han utilizado tienen un peso aproximado de 10 mg y se ha trabajado en atmósfera inerte.

Se ha determinado el triplete cinético completo al curado de esta resina (los parámetros cinéticos E_a y k_0 y el modelo cinético dado por las funciones $g(a)$ y $f(a)$).



5.1.2. DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3

En la Fig. 5.1 se muestra el curado dinámico de la formulación 1:0:3 a diferentes velocidades de calentamiento. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento la temperatura del máximo de la curva calorimétrica, T_{max} se desplaza a valores más elevados y la velocidad de reacción dh/dt aumenta.

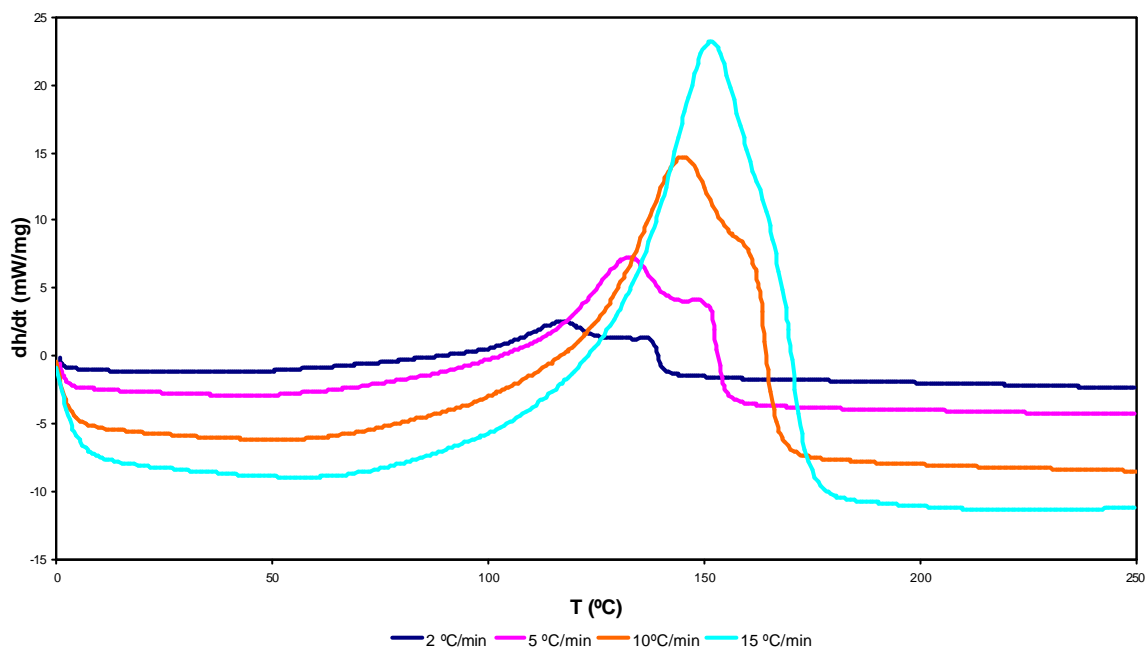


Fig. 5.1: Curados dinámicos a 2, 5, 10, 15 °C/min para el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3

Si nos fijamos en la Fig. 5.1 se aprecia la aparición de un pico principal con un hombro a alta temperatura. Esta forma de las curvas podría estar relacionada con la competencia entre los dos mecanismos de polimerización catiónica por apertura de anillo, el ACE y el AM. En general trabajar con cantidades elevadas de iniciador, como es nuestro caso, daría lugar a un mayor número de centros activos al inicio de la reacción que favorecerían el mecanismo AM frente al mecanismo ACE. El hombro existente a alta temperatura también puede relacionarse con la existencia de reacciones secundarias de transesterificación.



La Fig. 5.2 muestra la conversión frente a la temperatura para las diferentes velocidades de calentamiento. Estas curvas se han determinado por integración de la señal calorimétrica del curado dinámico, para las diferentes velocidades, tal y como indica la Ec. 4.2.

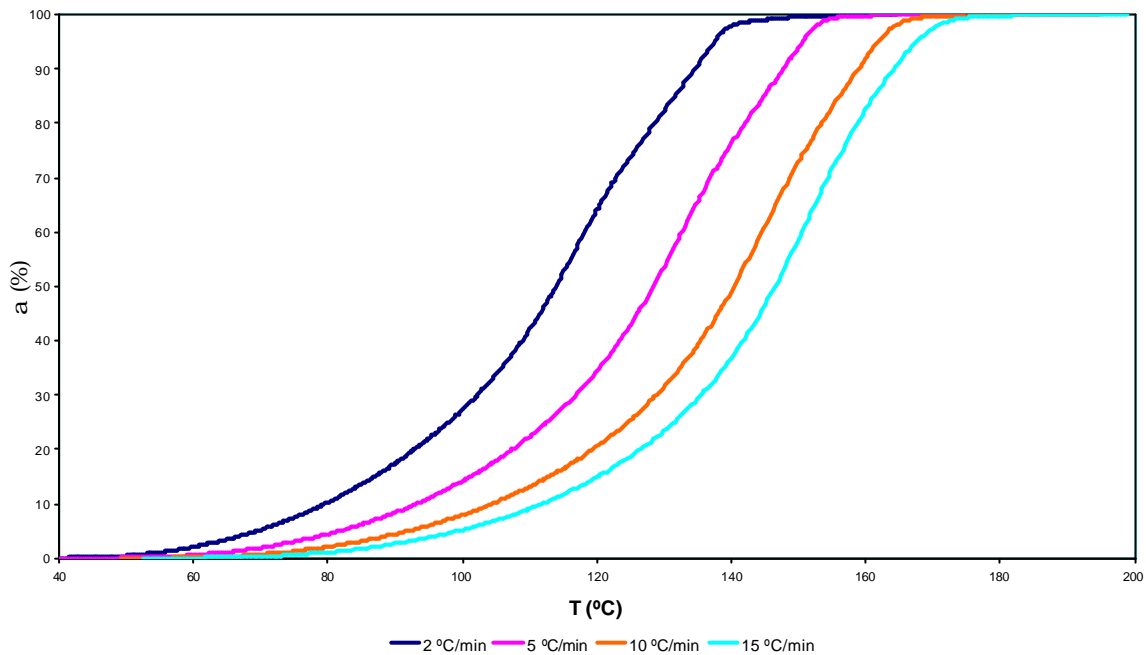


Fig. 5.2: Conversión frente a la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento para el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3

Puede observarse que para una misma temperatura de curado, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, la conversión α alcanzada es menor.

En la Fig. 5.3 aparece representada la velocidad frente al grado de conversión α . Se puede observar que para una misma conversión, a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, también aumenta la velocidad de la reacción.



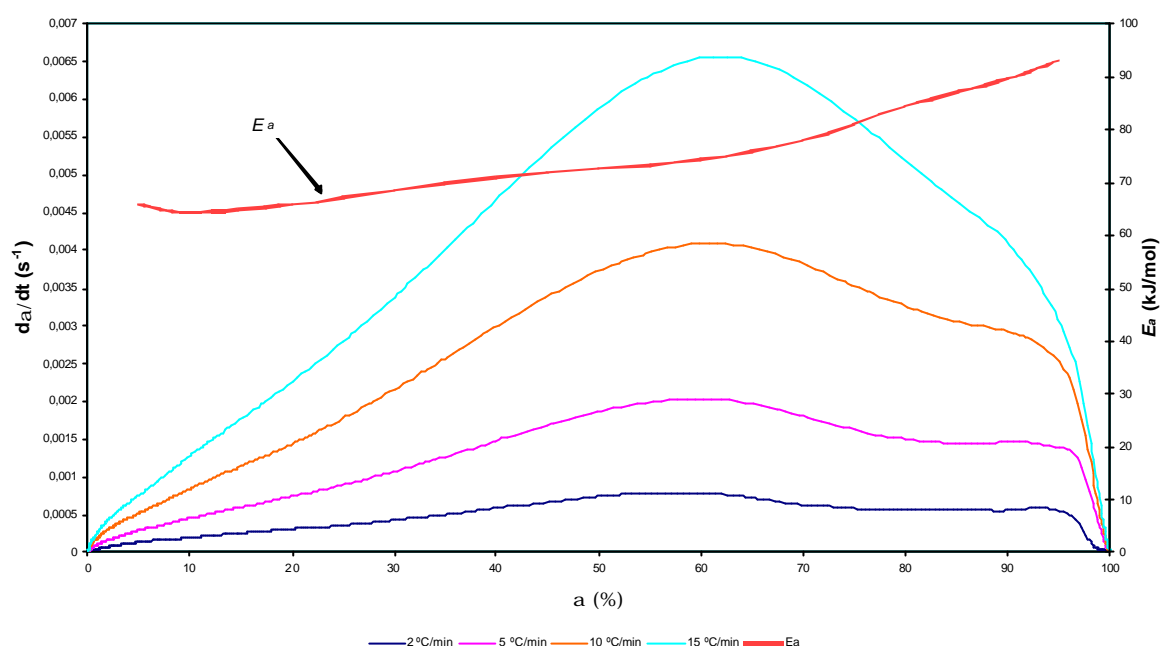


Fig. 5.3: Representación de la conversión frente a la velocidad de conversión a las diferentes velocidades para el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3. Se representa también la evolución de la E_a

Inicialmente se ha hecho una comparación de los diferentes métodos mencionados para comprobar si existe alguna diferencia entre los métodos isoconversionales integrales y los diferenciales.

Por análisis isoconversional de las cuatro experiencias se han encontrado las energías de activación del proceso y un segundo parámetro cinético para cada conversión. En la Tabla 5.1, se comparan los métodos integrales de Kissinger-Akahira-Sunose (Ec. 4.13) y Ozawa (Ec. 4.14). En la Tabla 5.2 se muestran los valores obtenidos a partir del método diferencial (Ec. 4.15).

Como se ha comentado con anterioridad, los valores de energía de activación, E_a , se han extraído a partir de las pendientes de las rectas de regresión. En el caso de los métodos isoconversionales integrales, el parámetro $\ln[k_0/g(a)]$ se ha calculado a partir de la ordenada en el origen, mientras que para el método isoconversional diferencial el parámetro $\ln[k_0 \cdot f(a)]$ es directamente el valor de la ordenada en el origen.



	KAS				OZAWA	
a	E_a (kJ/mol)	$\ln[k_o/g(a)]$ (min ⁻¹)	r^2	E_a (kJ/mol)	$\ln[k_o/g(a)]$ (min ⁻¹)	r^2
0,05	65,91	21,17	0,9978	68,32	22,26	0,9982
0,1	64,60	19,97	0,9995	67,25	21,16	0,9996
0,2	65,91	19,53	1	68,72	20,76	1
0,3	68,78	19,90	0,9999	71,59	21,09	0,9999
0,4	71,11	20,24	0,9998	73,92	21,40	0,9998
0,5	72,74	20,45	0,9997	75,55	21,59	0,9997
0,6	74,45	20,73	0,9996	77,25	21,85	0,9996
0,7	78,08	21,59	0,9993	80,76	22,64	0,9994
0,8	84,47	23,22	0,9990	86,92	24,14	0,9992
0,9	89,81	24,45	0,9989	92,08	25,28	0,9991
0,95	93,28	25,31	0,9993	95,42	26,07	0,9994

Tabla 5.1: Resumen de los datos cinéticos, obtenidos a partir de los métodos isoconversionales integrales para curados dinámicos a 2, 5, 10, 15 por DSC.

a	E_a (kJ/mol)	$\ln[k_o \cdot f(a)]$ (m ⁻¹)	r^2
0,1	64,66	17,63	0,9999
0,2	70,98	19,33	0,9993
0,3	76,82	20,95	0,9993
0,4	80,07	21,85	0,9993
0,5	81,26	22,12	0,9987
0,6	85,47	23,19	0,9985
0,7	95,99	25,88	0,9987
0,8	101,77	27,07	0,9981
0,9	96,35	25,05	0,9989

Tabla 5.2: Resumen de los datos cinéticos, obtenidos a partir de los métodos isoconversionales diferenciales para curados dinámicos a 2, 5, 10, 15 por DSC



Para la obtención del modelo cinético se han seguido las diferentes metodologías explicadas: el método de Criado y el método de Coats-Redfern. En la Tabla 5.3 aparecen los diferentes modelos utilizados y las expresiones de las funciones $g(a)$ y $f(a)$ asociadas.

Models	$f(a)$	$g(a)$
$A_{3/2}$	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/3}$	$[- \ln(1-a)]^{1/3}$
A_2	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/2}$	$[- \ln(1-a)]^{1/2}$
A_3	$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{2/3}$	$[- \ln(1-a)]^{2/3}$
R_2	$2(1-a)^{1/2}$	$1-(1-a)^{1/2}$
R_3	$3(1-a)^{2/3}$	$1-(1-a)^{1/3}$
D_1	$1/2(1-a)^{-1}$	a^2
D_2	$-\ln(1-a)$	$(1-a)\ln(1-a)+a$
D_3	$3/2(1-a)^{2/3}[1-(1-a)]^{-1/3}$	$[1-(1-a)^{1/3}]^2$
D_4	$3/2(1-a)^{1/3}[1-(1-a)]^{-1/3}$	$(1-2/3a)(1-a)^{2/3}$
F_1	$(1-a)$	$-\ln(1-a)$
power	$2a^{1/2}$	$a^{1/2}$
$n+m=2; n=1.9$	$a^{0.1}(1-a)^{1.9}$	$[(1-a)a^{-1}]^{-0.9}(0.9)^{-1}$
$n+m=2; n=1.5$	$a^{0.5}(1-a)^{1.5}$	$[(1-a)a^{-1}]^{-0.5}(0.5)^{-1}$
$n=1.5$	$(1-a)^{1.5}$	$2[-1+(1-a)^{-1/2}]$
$n=2$	$(1-a)^2$	$-1+(1-a)^{-1}$
$n=3$	$(1-a)^3$	$2^{-1}[-1+(1-a)^{-2}]$

Tabla 5.3: Expresiones $g(a)$ y $f(a)$ para los diferentes modelos cinéticos. Obtenido de [17]



La forma particular de las curvas de curado no ha permitido aproximar el modelo cinético por el método de Criado, como puede observarse en la Fig. 5.4. Este hecho puede estar relacionado con la existencia de dos procesos solapados, reflejado en los hombros que se aprecian a altas temperaturas en las curvas calorimétricas (Fig. 5.1). También puede deberse a la imprecisión del método de Criado que presupone que los datos cinéticos integrales y diferenciales deben ser idénticos, cuando experimentalmente se ha visto que no es así (Tablas 5.1 y 5.2). Sin embargo si se aprecia una cierta semejanza con las curvas correspondientes a los modelos R_2 y R_3 durante algunos periodos del curado.

Para determinar con mayor exactitud el modelo al que mejor se ajusta el curado se ha utilizado el método de Coats-Redfern. En la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos por este método. Puede como los modelos R_2 y R_3 parecen ser los que más se ajustan, ya que tienen un buen coeficiente de regresión y una energía de activación similar a la obtenida de forma isoconversional donde no se supone modelo cinético. (Tablas 5.1, 5.2 y 5.4)

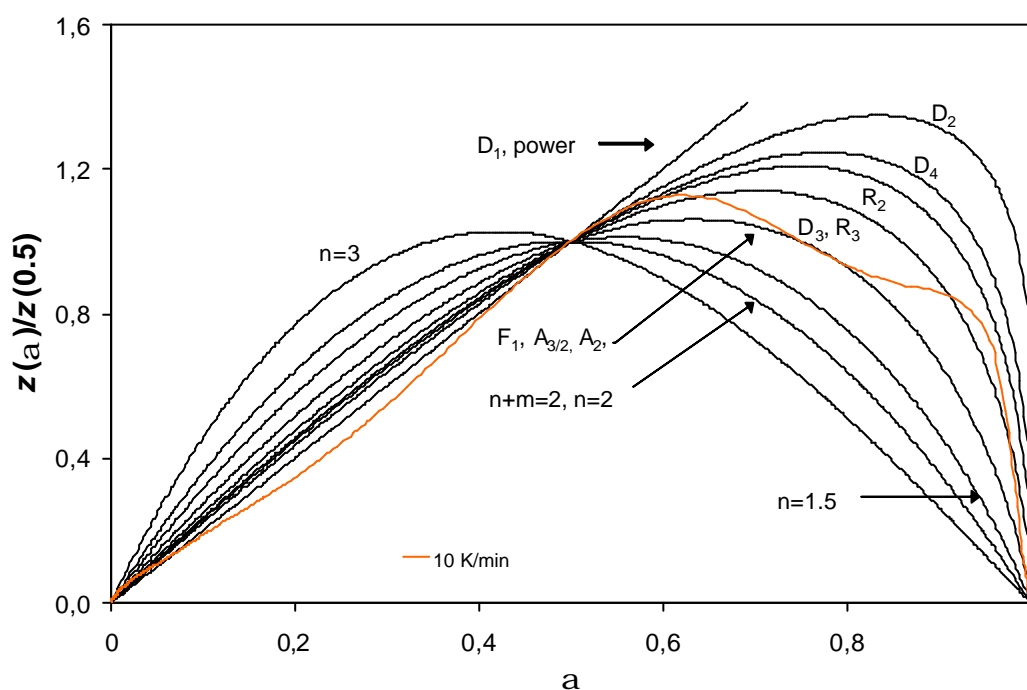


Fig. 5.4: Determinación del modelo por el método del Criado. Velocidad de curado 10 °C/min



	COATS - REDFERN		
<i>modelo</i>	E_a (kJ/mol)	$\ln k_0$ (min ⁻¹)	r^2
$A_{3/2}$	44,05	11,45	0,9880
A_2	31,36	7,47	0,9869
A_3	18,67	3,30	0,9841
A_4	12,32	1,07	0,9802
D_1	106,84	29,36	0,9981
D_2	124,32	35,00	0,9988
D_3	131,21	35,01	0,9958
D_4	122,19	32,12	0,9981
R_2	58,94	15,06	0,9975
R_3	62,25	15,74	0,9955
F_1	69,43	19,19	0,9889
power	21,67	4,06	0,9970
$n=1.5$ $m=0.5$	44,35	12,56	0,9473
$n=1.9$ $m=0.1$	85,21	24,61	0,9530
$n=2$	95,42	27,61	0,9537
$n=3$	127,17	37,77	0,9126
$n=1.5$	81,62	23,16	0,9734

Tabla 5.4: Determinación del modelo cinético a partir del método de Coats-Redfern para una velocidad de 10 °C/min

Asumiendo que los modelos R_2 y R_3 son los que mejor se ajustan a la cinética del sistema y por tanto son los que pueden representar más adecuadamente el proceso, en las Tablas 5.5 y 5.6 se presentan los valores calculados de $g(a)$ y del factor preexponencial para los métodos integrales de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Ozawa, respectivamente.



KAS								
			R2			R3		
a	E_a (kJ/mol)	$\ln[k_0/g(a)]$ (min ⁻¹)	$g(a)$	$\ln k_0$ (min ⁻¹)	$k_{140^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	$g(a)$	$\ln k_0$ (min ⁻¹)	$k_{140^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)
0,05	65,91	21,17	0,0253	17,49	0,182	0,0170	17,09	0,122
0,1	64,60	19,97	0,0513	17,00	0,163	0,0345	16,60	0,110
0,2	65,91	19,53	0,1056	17,28	0,148	0,0717	16,90	0,100
0,3	68,78	19,90	0,1633	18,09	0,144	0,1121	17,71	0,099
0,4	71,11	20,24	0,2254	18,75	0,142	0,1566	18,39	0,098
0,5	72,74	20,45	0,2929	19,23	0,141	0,2063	18,88	0,099
0,6	74,45	20,73	0,3675	19,73	0,142	0,2632	19,40	0,102
0,7	78,08	21,59	0,4523	20,80	0,144	0,3306	20,48	0,105
0,8	84,47	23,22	0,5528	22,63	0,139	0,4152	22,34	0,104
0,9	89,81	24,45	0,6838	24,07	0,125	0,5358	23,83	0,098
0,95	93,28	25,31	0,7764	25,05	0,121	0,6316	24,85	0,098

Tabla 5.5:Parámetros cinéticos E_a , $\ln k_0$, $k_{140^\circ\text{C}}$ y $g(a)$ obtenidos para los modelos R_2 y R_3 (KAS)

OZAWA								
			R2			R3		
a	E_a (kJ/mol)	$\ln[k_0/g(a)]$ (min ⁻¹)	$g(a)$	$\ln k_0$ (min ⁻¹)	$k_{140^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	$g(a)$	$\ln k_0$ (min ⁻¹)	$k_{140^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)
0,05	68,32	22,26	0,0253	18,59	0,270	0,0170	18,18	0,181
0,1	67,25	21,16	0,0513	18,19	0,248	0,0345	17,79	0,167
0,2	68,72	20,76	0,1056	18,51	0,222	0,0717	18,12	0,151
0,3	71,59	21,09	0,1633	19,28	0,208	0,1121	18,90	0,143
0,4	73,92	21,40	0,2254	19,91	0,199	0,1566	19,55	0,138
0,5	75,55	21,59	0,2929	20,37	0,194	0,2063	20,02	0,137
0,6	77,25	21,85	0,3675	20,85	0,192	0,2632	20,51	0,137
0,7	80,76	22,64	0,4523	21,84	0,187	0,3306	21,53	0,136
0,8	86,92	24,14	0,5528	23,54	0,170	0,4152	23,26	0,128
0,9	92,08	25,28	0,6838	24,90	0,147	0,5358	24,65	0,115
0,95	95,42	26,07	0,7764	25,82	0,139	0,6316	25,61	0,113

Tabla 5.6:Parámetros cinéticos E_a , $\ln k_0$, $k_{140^\circ\text{C}}$ y $g(a)$ obtenidos para los modelos R_2 y R_3 (OZAWA)

En general, en las Tablas 5.5 y 5.6, se puede ver como la energía de activación (E_a) aumenta de manera constante a medida que avanza el proceso de curado. Esta tendencia observada en todos los métodos puede relacionarse con los cambios en las reacciones de propagación y terminación, así como con el aumento de la viscosidad.



Por otro lado si nos fijamos en el factor preexponencial observamos que se comporta de manera similar a la energía de activación aumentando a medida que avanza la reacción. Debido al efecto de compensación entre E_a y k_o los aumentos en la energía de activación pueden no estar relacionados con cambios en la cinética de curado. Para tener en cuenta este posible efecto se ha calculado, mediante la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad a 140 °C, $k_{140^\circ\text{C}}$, que incluye la influencia de E_a y k_o . En las Tablas 5.5 y 5.6 puede verse que aunque existe una cierta tendencia a aumentar k al aumentar la conversión, hay una zona central del curado, entre un 20 y un 80% donde la cinética es invariante y puede suponerse que un único proceso rige el curado.

Si se comparan todos los resultados obtenidos por los diferentes métodos se puede observar que hay pocas diferencias entre ellos. A la hora de escoger un método para aplicar al resto de sistemas estudiados se ha escogido uno integral, ya que en determinados sistemas es difícil conocer con precisión la velocidad de reacción al inicio y al final del proceso de curado. Dentro de los métodos integrales se ha elegido el de Kissinger- Akahira-Sunose (KAS), ya que permite una simulación más rápida de los procesos isotérmicos y además utiliza la misma ecuación que el método de Coats-Redfern empleado para fijar el modelo. A pesar de ello, la utilización del método de Ozawa conduce a resultados equivalentes.

5.1.3. DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3

Una vez determinado el modelo cinético que mejor reproduce el curado de la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3, se ha pretendido comprobar que dicho modelo es aplicable a los sistemas que contengan una cierta proporción de γ -CL. De esta manera tal y como se ha mencionado anteriormente se realiza el estudio de la composición DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3.

En la Fig. 5.5 se muestra el curado dinámico de la formulación 2:1:3 a diferentes velocidades de calentamiento. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento la temperatura del máximo de la curva calorimétrica, T_{max} se desplaza a valores más elevados y la velocidad de reacción dh/dt aumenta.

Del mismo modo que se ha realizado para la formulación 1:0:3 la Fig. 5.6 muestra la conversión frente a la temperatura para las diferentes velocidades de calentamiento para la composición 2:1:3. Si se compara con la Fig. 5.2 se puede observar como la presencia de γ -CL permite obtener conversiones mayores a temperaturas más bajas, desplazándose las curvas α - T a temperaturas más bajas. Esto nos indica que la γ -CL tiene un efecto acelerador sobre el curado.



La Fig. 5.7 muestra las curvas velocidad de conversión frente a conversión a diferentes velocidades de calentamiento. Puede verse, para una conversión dada, como al aumentar la velocidad de calentamiento la velocidad de reacción aumenta.

Por análisis isoconversional, tal y como se realizó para la composición 1:0:3, se ha encontrado la energía de activación del proceso y un segundo parámetro cinético para cada conversión. En la Tabla 5.7, se presentan los resultados obtenidos mediante el método integral Kissinger-Akahira-Sunose (Ec. 5.13) para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3.

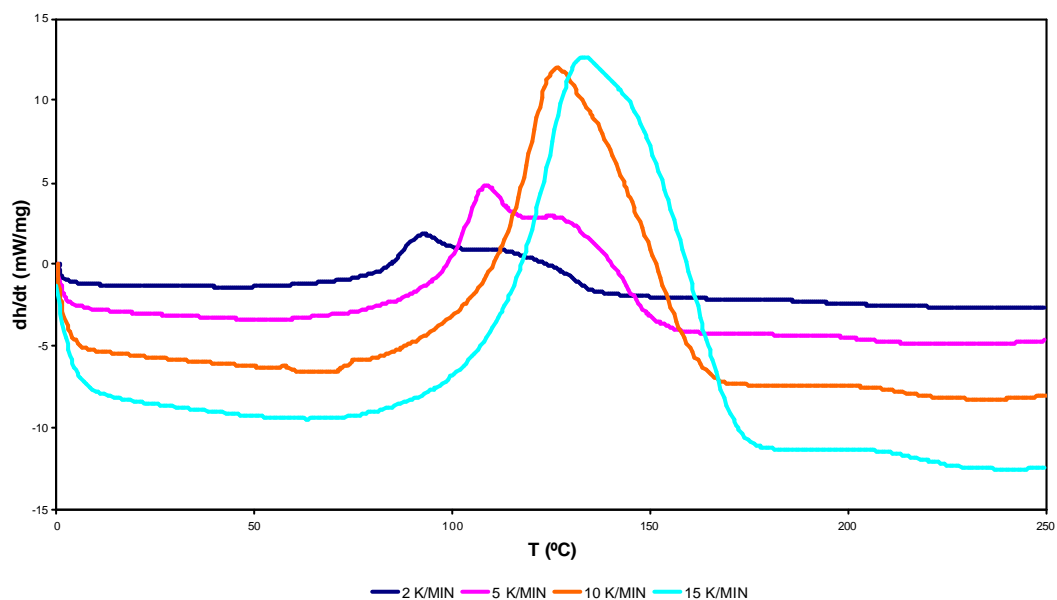


Fig. 5.5: Curados dinámicos a 2, 5, 10, 15 °C/min para el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3



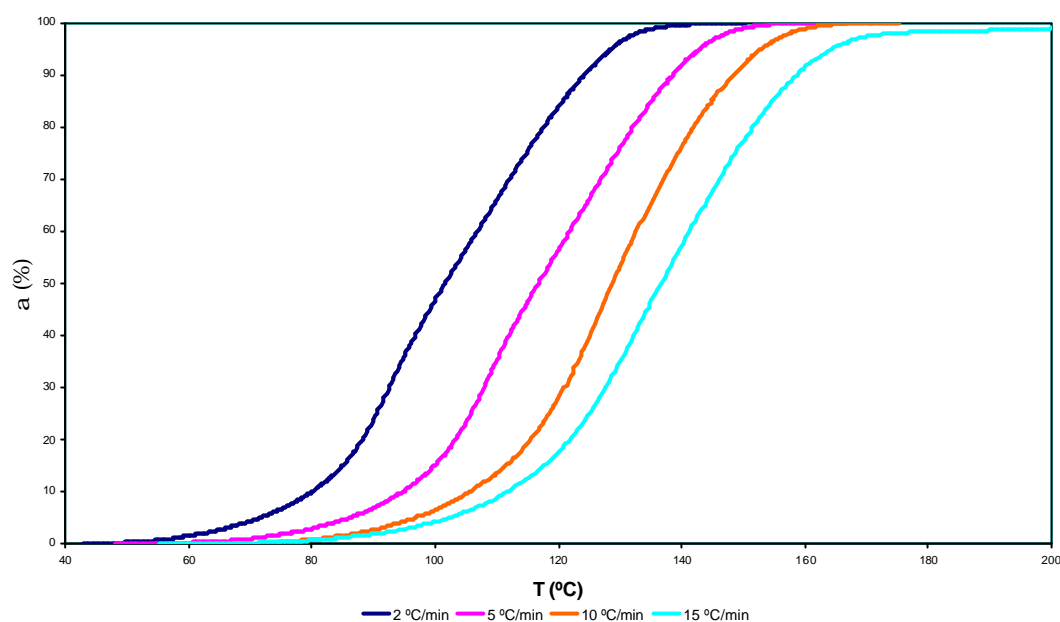


Fig. 5.6: Representación de la conversión frente a la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento para el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3

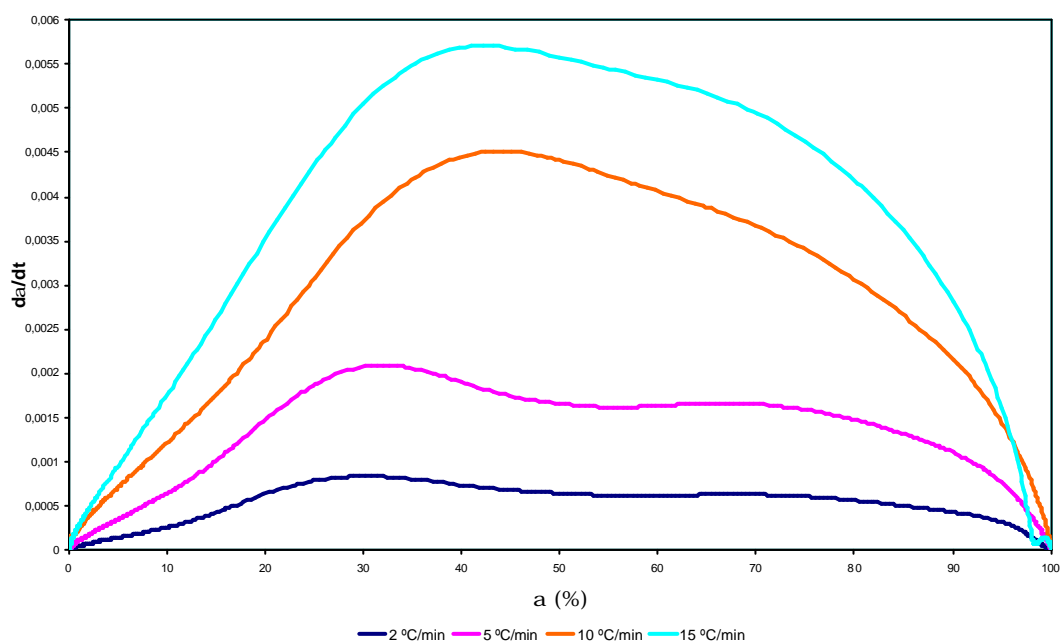


Fig. 5.7: Conversión frente a la velocidad de conversión a diferentes velocidades para el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3



KAS		
a	E_a (kJ/mol)	$\ln[k_0/g(a)]$ (min⁻¹)
0,05	63,73	20,16
0,1	65,41	20,19
0,2	63,76	19,07
0,3	61,63	18,07
0,4	62,04	17,96
0,5	65,10	18,71
0,6	69,13	19,73
0,7	72,62	20,54
0,8	75,55	21,15
0,9	78,11	21,55
0,95	76,95	20,93

Tabla 5.7: Parámetros cinéticos para el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3 a partir del método KAS

Al igual que para la composición 1:0:3, para la obtención del modelo cinético se han seguido las diferentes metodologías explicadas: el método de Criado y el método de Coats-Redfern. A partir de las funciones $g(a)$ y $f(a)$ correspondientes a los diferentes modelos que se expresan en la Tabla 5.3.

Habiéndose comprobado que el método de las curvas de Criado no resultaba efectivo para la determinación del modelo cinético, para determinar con mayor exactitud el modelo al que mejor se ajusta el curado se ha utilizado el método de Coats-Redfern. En la Tabla 5.8 se muestran los resultados obtenidos por este método.



COATS - REDFERN			
<i>modelo</i>	E_a (kJ/mol)	$\ln k_0$ (min ⁻¹)	r^2
A _{3/2}	59,56	16,72	0,9964
A ₂	43,01	16,40	0,9961
A ₃	26,46	15,88	0,9953
A ₄	18,18	15,54	0,9943
D ₁	59,53	16,65	0,9961
D ₂	158,38	17,61	0,9825
D ₃	171,24	17,67	0,9912
D ₄	158,29	17,57	0,9850
R ₂	77,55	16,84	0,9985
R ₃	82,30	16,87	0,9904
F ₁	92,67	16,97	0,9967
power	29,16	15,79	0,9576
n=1.5 m=0.5	62,06	16,52	0,9936
n=1.9 m=0.1	117,02	17,12	0,9941
n=2	130,76	17,21	0,9941
n=3	177,79	17,49	0,9748
n=1.5	110,44	16,98	0,9989

Tabla 5.8: Determinación del modelo cinético a partir del método de Coats-Redfern para una velocidad de 10 °C/min

Del mismo modo que para la formulación 1:0:3 el modelo R₂ es el que mejor se ajusta a la cinética de la formulación 2:1:3 y será también considerado válido para el resto de formulaciones.

5.1.4. Simulación del método isotérmico

Como se ha comentado anteriormente, en el presente proyecto se pretende ver si los parámetros isoconversionales dinámicos permiten simular el curado isotérmico. Para ello se han simulado experiencias isotérmicas, para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3, mediante la Ec. 4.9 y los datos dinámicos obtenidos mediante el método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Tabla 5.7). También se han comparado estos resultados con los obtenidos por curado isotérmico, a 140 °C, con FTIR, para esta misma formulación.



Como la formulación estudiada es rica en grupos epoxi se ha supuesto que todo el calor de reacción lo aportan dichos grupos. Las conversiones experimentales obtenidas por FTIR se han calculado a partir de los cambios en la absorbancia normalizada de la banda a 915 cm^{-1} asociada al grupo oxirano.

En la Fig. 5.8 se ha representado la isoterma a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ simulada a partir de datos isoconversionales dinámicos y la obtenida experimentalmente por FTIR para el grupo epoxi.

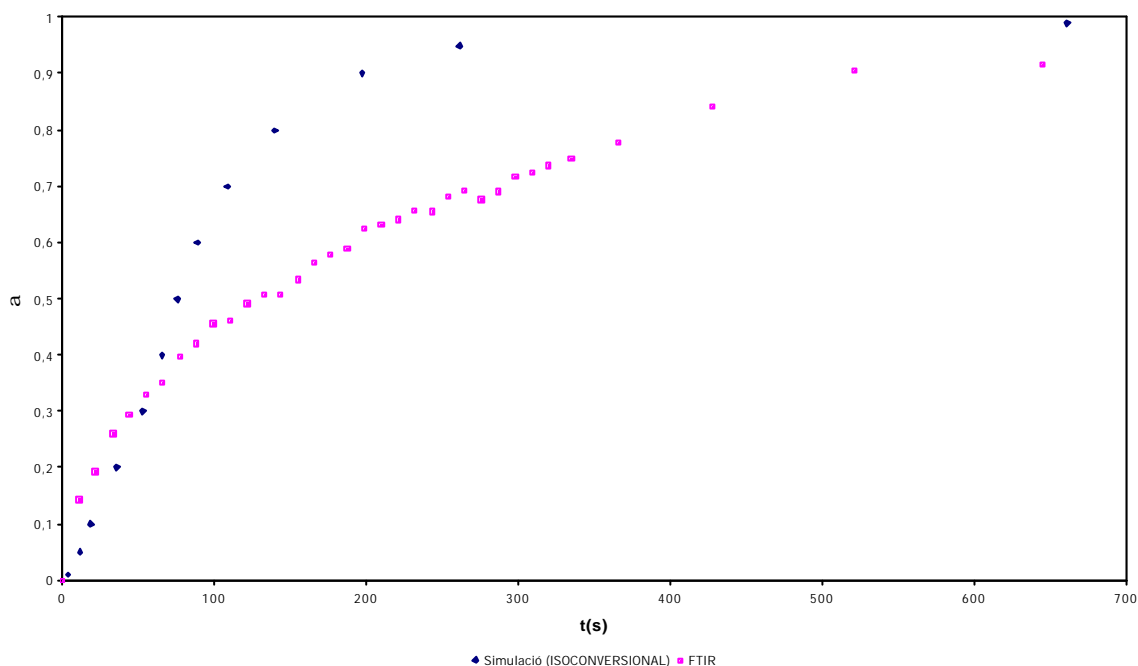


Fig. 5.8: Comparación entre datos experimentales y simulados para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3, a una temperatura de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$

Puede observarse como los tiempos experimentales y los simulados son del mismo orden y como las curvas conversión-tiempo presentan, en ambos casos, la misma tendencia, aunque con diferencias importantes a conversiones elevadas. Dos razones pueden influir en estas diferencias. Por un lado en el FTIR sólo se han tenido en cuenta la conversión de los grupos epoxi y por otro se ha supuesto que el curado dinámico en DSC y el isotérmico en FTIR son cinéticamente idénticos y esto no tienen porqué ser así, sobre todo en procesos de curado donde compiten múltiples reacciones elementales.



5.2. Copolimerización de la DGEBA con la γ -CL

Se ha estudiado el efecto producido por diferentes proporciones de γ -CL en el curado y en las propiedades finales de la resina curada. Las formulaciones que se han utilizado para este estudio han sido la DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3, 3:1:3, 2:1:3, 1:1:3 y 1:2:3.

5.2.1. Caracterización general

En la Tabla 5.9 se puede observar un resumen de las características generales de las diferentes formulaciones.

La metodología utilizada ha sido la misma que en el caso del estudio cinético, es decir, se han realizado curados dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento y dentro del mismo rango de temperaturas. Los calores de reacción se han calculado como el valor medio de los obtenidos a las diferentes velocidades de calentamiento. Mediante un segundo barrido a 10 °C/min de 0 a 200 °C se ha determinado la temperatura de transición vítrea del material completamente curado. Se han hecho curados dinámicos adicionales a 10 °C/min de -100 a 200 °C para encontrar la transición vítrea de la resina sin cura. También se han realizado medidas de densidad para caracterizar las formulaciones, antes y después del curado.

Formulación	eq.epoxi/ g muestra	T_g^0 (°C)	T_g^∞ (°C)	Δh (J/g)	Δh (kJ/eq)	ρ_m (g/cm ³)	ρ_p (g/cm ³)	contracción (%)
DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3	0,005192	-11,25	136,85	524,16	100,96	1,167	1,193	2,18
DGEBA/ γ -CL/Yb 3:1:3	0,004712	-29,18	79,9	438,52	93,08	1,170	1,207	3,01
DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3	0,004504	-37,1	41,4	417,52	92,69	1,160	1,206	3,79
DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3	0,003978	-49,15	23,59	367,54	92,40	1,150	1,202	4,38
DGEBA/ γ -CL/Yb 1:2:3	0,003224	-65,45	-	308,06	95,55	1,145	1,201	4,66

Tabla 5.9: Características de las formulaciones 1:0:3, 3:1:3, 2:1:3, 1:1:3, 1:2:3

A partir de los datos de la Tabla 5.9 se puede observar como a medida que aumenta la proporción de γ -CL en la formulación disminuye la T_g tanto del material antes del curado (T_g^0) como del material una vez se ha realizado el curado del mismo (T_g^∞). Este último efecto puede ser debido al incremento del peso molecular entre entrecruzamientos y al efecto flexibilizante que ejerce la γ -CL sobre el retículo. Es de esperar, por tanto, que los materiales ricos en γ -CL sean menos frágiles. Por otro lado, obtener antes del curado una sola T_g^0 y bien definida para todas las formulaciones permite suponer que las mezclas son homogéneas y no presentan separación de fases.



La entalpía de reacción por equivalente epoxi, Dh (kJ/ee), aunque varía ligeramente, es relativamente constante y cercana a la teórica para todas las formulaciones. Ello hace pensar que todos los materiales han alcanzado un curado casi completo. También se observa que al aumentar la proporción de γ -CL hay una disminución de la entalpía experimental de reacción Dh (J/g) a pesar de aumentar los equivalentes totales de las especies reactivas. Esto es debido a que la entalpía de polimerización de las lactonas con anillos de cinco miembros es mucho menor que la de los grupos epoxi [30], [31], [32] y [33].

Un incremento de la proporción de γ -CL provoca un descenso de la densidad tanto de la resina curada como sin curar. Sin embargo no se observan grandes diferencias entre las densidades de las resinas totalmente curadas independientemente de la proporción de γ -CL que tenga el sistema. En cuanto a la contracción total se puede observar que el aumento de γ -CL provoca un cierto aumento de la misma. Si bien este no es el efecto deseado, se debe tener en cuenta que esta contracción tiene lugar en dos etapas, una antes y otra después de la gelificación. La contracción después de gelificar es la no deseada, ya que al tener lugar en estado sólido provoca tensiones internas. Posteriormente se verá que al aumentar la proporción de γ -CL disminuye la contracción después de la gelificación.

5.2.2. Caracterización del curado

Se ha analizado el efecto de la composición en la cinética de curado mediante DSC. Para caracterizar el curado se han utilizado los datos obtenidos de los curados dinámicos, para las diferentes formulaciones, a 2, 5, 10 y 15 °C/min. En la Fig. 5.9 se muestra el curado dinámico a 10 °C/min para las diferentes formulaciones. La Fig. 5.10 muestra las curvas de conversión frente a la temperatura, α - T , que han sido determinadas mediante la integración de la señal calorimétrica de la Fig. 5.9.



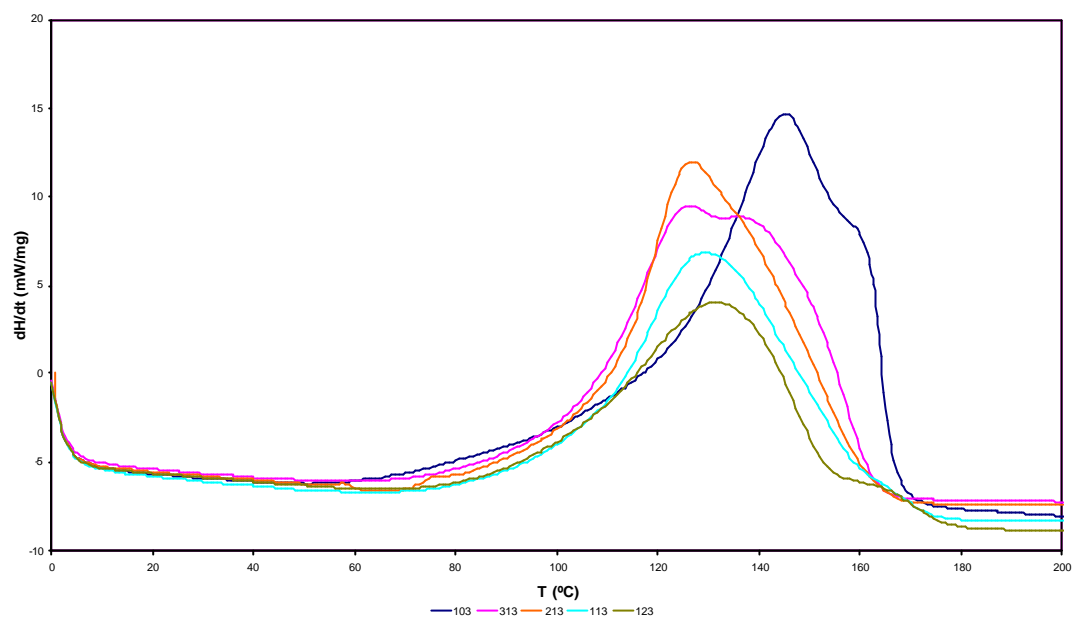


Fig. 5.9: Influencia de la proporción de γ -CL. Curado dinámico a 10°C/min para las distintas formulaciones estudiadas

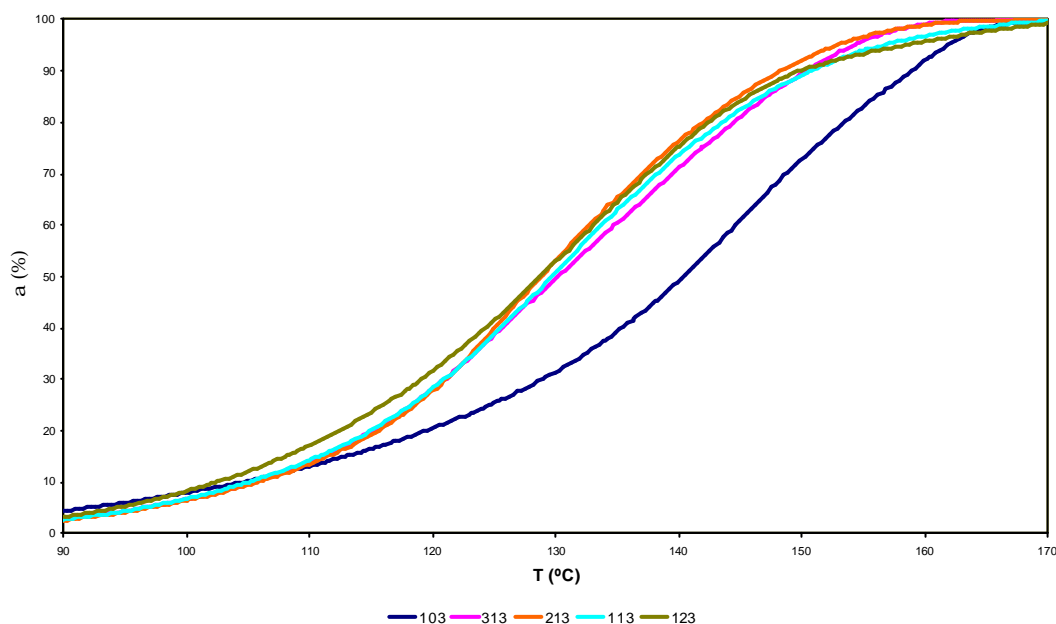


Fig. 5.10: Influencia de la proporción de γ -CL. Conversión frente a la temperatura a 10°C/min para las distintas formulaciones estudiadas



Como se ha comentado anteriormente, las formulaciones han reaccionado completamente ya que no se observa calor residual en un postcurado dinámico.

Se puede observar que al añadir aunque sea una cantidad mínima de γ -CL, el proceso de curado se acelera, apareciendo las curvas $a - T$ a temperaturas más bajas. Sin embargo se observa como el hecho de añadir más o menos cantidad de γ -CL no cambia sustancialmente la velocidad de reacción ya que las curvas $a - T$ no aparecen a temperaturas más bajas a pesar del incremento en la proporción de γ -CL en el sistema. De este modo podemos relacionar la aceleración del proceso con la formación de especies más activas de iniciador entre la γ -CL y el triflato y no con un efecto de dilución. Esta hipótesis se encuentra avalada por resultados previos, donde utilizando γ -butirolactona en lugar de γ -CL, se ha visto que la lactona puede coordinarse con el iniciador [7].

Se ha realizado el análisis isoconvensional de la cinética de curado de las diferentes formulaciones, utilizando el método KAS. Tal y como se ha indicado en el apartado de cinética (5.1), para comparar la reactividad de las distintas formulaciones, se ha asumido que el curado global sigue en todos los casos un modelo R_2 . En las Tablas 5.10 y 5.11 se muestran los valores de la energía de activación E_a y de $\ln k_0$ para cada una de las formulaciones.

a	Formulación				
	1:0:3	3:1:3	2:1:3	1:1:3	1:2:3
0,05	65,91	70,27	63,73	66,74	65,48
0,1	64,60	68,26	65,41	68,18	68,26
0,2	65,91	67,70	63,76	68,13	70,38
0,3	68,78	66,03	61,63	66,79	71,12
0,4	71,11	65,94	62,04	66,20	71,58
0,5	72,74	67,96	65,10	66,54	72,14
0,6	74,45	70,60	69,13	67,43	73,10
0,7	78,08	72,91	72,62	68,71	74,72
0,8	84,47	75,88	75,55	70,76	77,66
0,9	89,81	80,29	78,11	75,87	88,71
0,95	93,28	82,70	76,95	86,62	107,90

Tabla 5.10: Parámetro E_a (kJ/mol) en función del grado de conversión, para las formulaciones 1:0:3, 3:1:3, 2:1:3, 1:1:3, 1:2:3



a	Formulación				
	1:0:3	3:1:3	2:1:3	1:1:3	1:2:3
0,05	17,49	18,79	16,49	17,51	17,18
0,1	17,00	18,17	17,22	18,17	18,34
0,2	17,28	18,09	16,82	18,26	19,14
0,3	18,09	17,63	16,25	17,89	19,40
0,4	18,75	17,66	16,47	17,76	19,55
0,5	19,23	18,32	17,48	17,90	19,71
0,6	19,73	19,11	18,73	18,19	19,99
0,7	20,80	19,77	19,75	18,56	20,45
0,8	22,63	20,60	20,55	19,12	21,26
0,9	24,07	21,80	21,17	20,48	24,34
0,95	25,05	22,43	20,68	23,42	29,49

Tabla 5.11: Parámetro $\ln k_0$ (min^{-1}) en función del grado de conversión, para las formulaciones 1:0:3, 3:1:3, 2:1:3, 1:1:3, 1:2:3, considerando el modelo R₂

Tal y como muestran los datos de las Tablas 5.10 y 5.11, en todas las formulaciones se puede observar que las energías de activación y los factores pre-exponenciales presentan una ligera tendencia a aumentar a lo largo del proceso del curado.

Los valores de E_a y de $\ln k_0$ de las Tablas 5.10 y 5.11 no son significativos a la hora de extraer conclusiones sobre la velocidad de reacción debido al efecto de compensación existente entre la energía de activación y el factor pre-exponencial [6], [34] y [35]. Para poder determinar con mayor claridad el efecto de la γ -CL sobre la cinética de curado, se ha calculado la constante de velocidad $k_{140\text{ }^{\circ}\text{C}}$ a la temperatura de 140 °C, a partir de la ecuación de Arrhenius y los datos de las Tablas 5.10 y 5.11. De esta manera se tiene en cuenta el efecto de los dos parámetros cinéticos, E_a y k_0 sobre la velocidad de curado.

En la Tabla 5.12 aparecen los diferentes valores de las constantes de velocidad para $\alpha=0.5$ y a una $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$, asumiendo como válido el modelo R₂. Analizando los resultados de la tabla puede observarse que la resina pura presenta una constante de velocidad más baja que las otras formulaciones. Al añadir γ -CL aumenta la $k_{140\text{ }^{\circ}\text{C}}$, pero esta toma un valor casi constante independientemente del contenido en γ -CL. Este resultado es coherente con el efecto acelerativo, descrito anteriormente, que ejerce la lactona sobre el proceso de curado.



Formulación	E_a (kJ/mol)	$\ln k_0(\text{min}^{-1})$	$\ln k_{140^\circ\text{C}-0,5}(\text{min}^{-1})$	$k_{140^\circ\text{C}-0,5}(\text{min}^{-1})$
DGEBA/g- CL/Yb 1:0:3	72,74	19,23	1,9592	0,1410
DGEBA/g- CL/Yb 3:1:3	67,96	18,32	1,4751	0,2288
DGEBA/g- CL/Yb 2:1:3	65,10	17,48	1,4765	0,2284
DGEBA/g- CL/Yb 1:1:3	66,54	17,90	1,4767	0,2284
DGEBA/g- CL/Yb 1:2:3	72,14	19,71	1,2948	0,2740

Tabla 5.12: Constantes de velocidad de las diferentes formulaciones para $\alpha=0.5$ y $T=140^\circ\text{C}$, considerando el modelo R_2

Con el fin de comprobar si este comportamiento se mantiene a lo largo de todo el curado y no únicamente para la situación estudiada se presenta en la Fig 5.11 la evolución del valor de la constante $\ln k_{140^\circ\text{C}}$ a lo largo de todo el proceso de curado y para todas las formulaciones estudiadas.

Del estudio del gráfico presentado en la Fig. 5.11 se pudo concluir que únicamente al inicio y al final del curado hay semejanza entre todas las formulaciones. El curado de la resina pura avanza, durante todo el curado, con valores más bajos de $\ln k_{140^\circ\text{C}}$ que el resto de las formulaciones. Por otro lado, las tres formulaciones intermedias (3:1:3; 2:1:3; y 1:1:3) presentan un comportamiento muy similar entre ellas, mientras que la formulación más rica en $\gamma\text{-CL}$ es la que adquiere un valor mayor de $\ln k_{140^\circ\text{C}}$ a lo largo de todo el proceso de curado. Nuevamente estos resultados son consistentes con la aceleración que ejerce la $\gamma\text{-CL}$ sobre el curado.

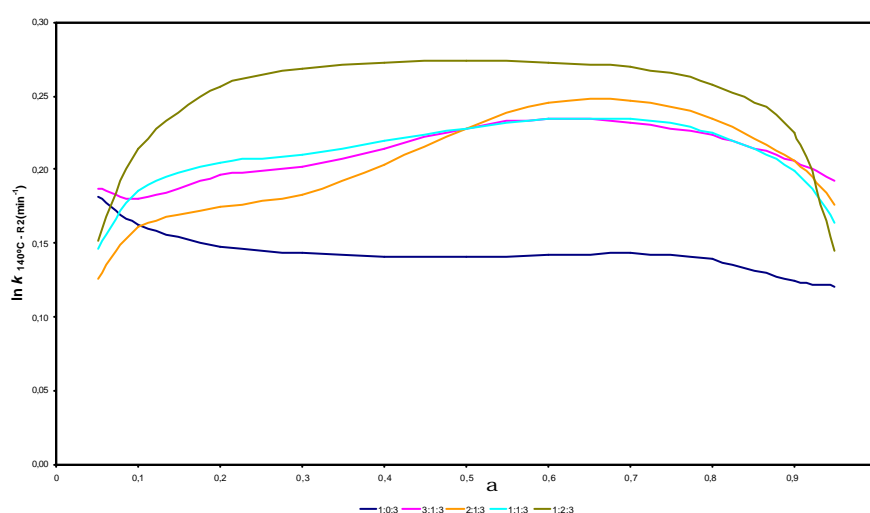


Fig. 5.11: Curvas $a - \ln k$ para las formulaciones estudiadas siguiendo el modelo R_2



5.2.3. Análisis FTIR

Se ha hecho el seguimiento del curado por FTIR de diferentes formulaciones, a la temperatura de 140 °C, con el objetivo de estudiar las reacciones elementales que tienen lugar durante el curado y establecer la evolución de los diferentes grupos reactivos.

En la Fig. 5.12 se representa la evolución del espectro de IR de la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3 conforme avanza la reacción. Se puede observar un pico a 915 cm^{-1} que corresponde al grupo epoxi, un pico a 1795 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo cíclico de la γ -CL y un pico a 1740 cm^{-1} que corresponde a los grupos éster alifáticos formados durante el curado.

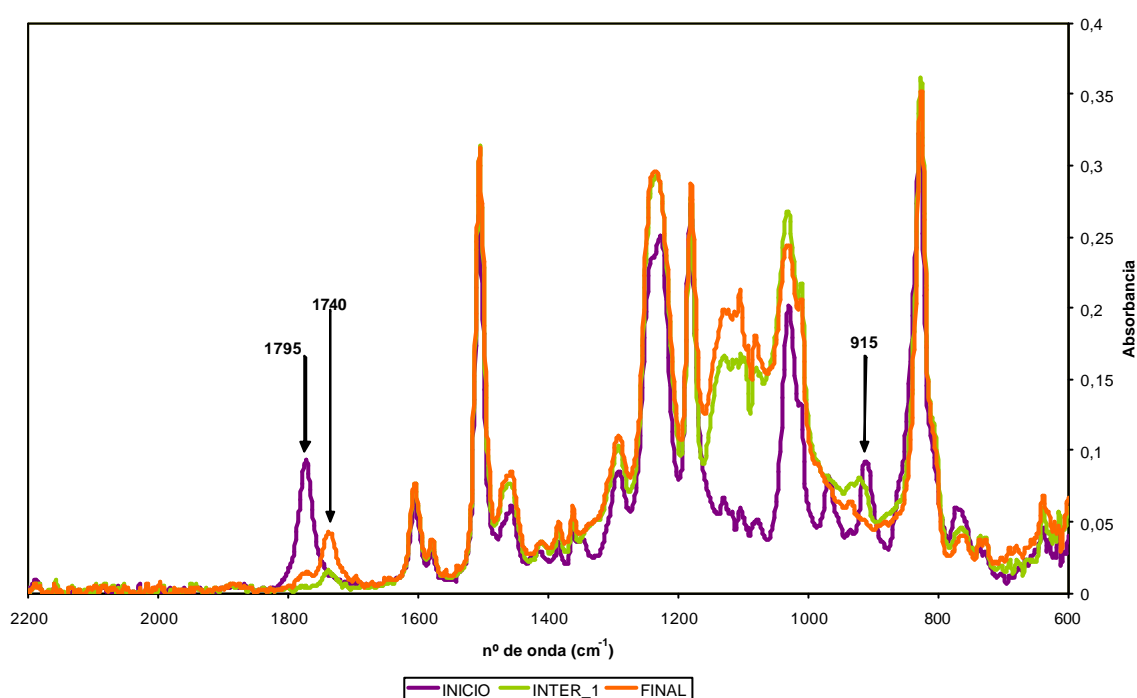


Fig. 5.12: Espectros FTIR del curado de la formulación 2:1:3 a 140 °C en diferentes momentos del curado

Si se comparan los espectros antes del curado, en un tiempo intermedio y a final del curado se observa una disminución en la banda de carbonilo a 1795 cm^{-1} de la γ -CL. Esta disminución indica la formación de SOE, ya que la desaparición de la banda a 1795 cm^{-1} , únicamente puede relacionarse con la formación de los SOEs por la reacción de los grupos carbonilos de la γ -CL con los grupos epoxi de la DGEBA. Se tiene la certeza de que se forman estos SOEs ya que la homopolimerización de la γ -CL no puede suceder



por razones termodinámicas. La aparición de la banda a 1740 cm^{-1} de grupos éster alifáticos lineales en la cadena de polímero está asociada, a la apertura del anillo de SOE. Dicha apertura puede tener lugar tanto por copolimerización de los SOEs con la DGEBA como por homopolimerización de los SOEs. Aunque este último proceso está menos favorecido y únicamente tiene lugar cuando no quedan grupos epoxi por reaccionar. La desaparición de la banda a 915 cm^{-1} indica la polimerización del grupo epoxi presente en la DGEBA. Las reacciones a las cuales se puede asociar la desaparición de la banda a 915 son: homopolimerización de la DGEBA, copolimerización de la DGEBA con γ -CL o bien con los SOEs ya formados permitiendo así la apertura de los anillos.

Si analizamos la Fig. 5.12 vemos como a un tiempo intermedio la banda a 1795 cm^{-1} correspondiente al carbonilo de la γ -CL ha desaparecido completamente, indicando que la totalidad de la γ -CL ha reaccionado. También se observa que la banda a 1740 cm^{-1} a este tiempo es relativamente pequeña, para después crecer de forma importante. Este crecimiento se asocia a la apertura de los SOEs formados previamente. En el espectro final la banda correspondiente a los carbonilos de la γ -CL vuelve a ser perceptible en forma de hombro unido a la banda de 1740 cm^{-1} . Este hecho puede justificarse por el retorno de una pequeña proporción de γ -CL a su estado inicial. Este fenómeno, conocido como depolimerización (Fig. 4.8), afecta a las propiedades físicas del material, ya que la γ -CL revertida se dispone en el interior de la red tridimensional provocando una plastificación del material. En trabajos anteriores [7] utilizando γ -butirolactona en lugar de γ -CL, no se ha observado depolimerización. Este resultado es consistente con el mecanismo de depolimerización propuesto (Fig. 4.8), donde el grupo etilo lateral existente en la γ -CL e inexistente en la γ -butirolactona, estabiliza la carga positiva sobre el átomo de oxígeno por efecto dador de electrones.

En todas las formulaciones estudiadas, el curado ha sido completo ya que se ha observado que la γ -CL y los grupos epoxi han desaparecido totalmente y únicamente una pequeña cantidad de γ -CL revierte en la parte final del curado. Este resultado se ha confirmado por calorimetría donde no se ha obtenido calor residual de las muestras curadas en el FTIR.

Para cuantificar los diferentes grupos funcionales ha sido necesario deconvolucionar matemáticamente [6] y [7] las bandas solapadas a $1795\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ y normalizar todas las bandas con la banda a 1509 cm^{-1} correspondiente al enlace C-C de los anillos aromáticos.

Esta última banda se utiliza para normalizar ya que los anillos aromáticos no reaccionan durante el curado. El cálculo de las absorbancias normalizadas de los diferentes grupos se ha realizado de la siguiente forma:



$$A_{epoxi}^* = \frac{A_{915}}{A_{1509}} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

$$A_{g-CL}^* = \frac{A_{1795}}{A_{1509}} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

$$A_{SOE}^* = \frac{A_{1740}}{A_{1509}} \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Las conversiones de los diferentes grupos se han calculados como:

$$a_{epoxi} = 1 - \frac{A_{t,epoxi}^*}{A_{0,epoxi}^*} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

$$a_{g-CL} = 1 - \frac{A_{t,g-CL}^*}{A_{0,g-CL}^*} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

$$a_{SOE} = \frac{A_{t,SOE}^*}{A_{\infty,epoxi}^*} \cdot a_{g-CL,max} \quad (\text{Ec. 5.6})$$

En la Fig. 5.13 aparece representada la evolución de los diferentes grupos reactivos frente al tiempo para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3 a 140 °C. Considerando que la funcionalidad de la DGEBA es el doble que la γ -CL juntamente con la mayor proporción de DGEBA en la muestra, puede justificarse la forma inicial de las curvas representadas en la Fig. 5.13. En ella se observa como durante los primeros 100" de la reacción el consumo de los grupos reactivos de la γ -CL es casi el doble que el de los grupos epoxi de la DGEBA. De manera que durante esta primera fase de la reacción tendría lugar la formación de los SOEs a través de la copolimerización de la DGEBA y la γ -CL. En esta fase, la homopolimerización de la DGEBA será un proceso minoritario, ya que por la composición de la formulación casi toda la DGEBA debe copolimerizar con la γ -CL. Transcurrida esta primera fase de la reacción se observa como la conversión de los grupos epoxi se encuentra acelerada respecto de la apertura de los SOEs con lo que parece indicar que durante este periodo es la homopolimerización de los grupos epoxi la reacción mayoritaria. A tiempos superiores a bs 200" la conversión de los SOEs se acelera hasta casi igualarse con la de los grupos epoxi. Es por tanto en esta fase de la reacción donde la copolimerización de la DGEBA y los SOEs formados previamente adquiere una mayor relevancia. Es de esperar que esta fase del curado transcurra sin contracción o incluso con expansión.



Por otro lado, a partir de los 300" se observa un ligero descenso en la conversión de la γ -CL, indicativo del fenómeno de depolimerización mencionado anteriormente.

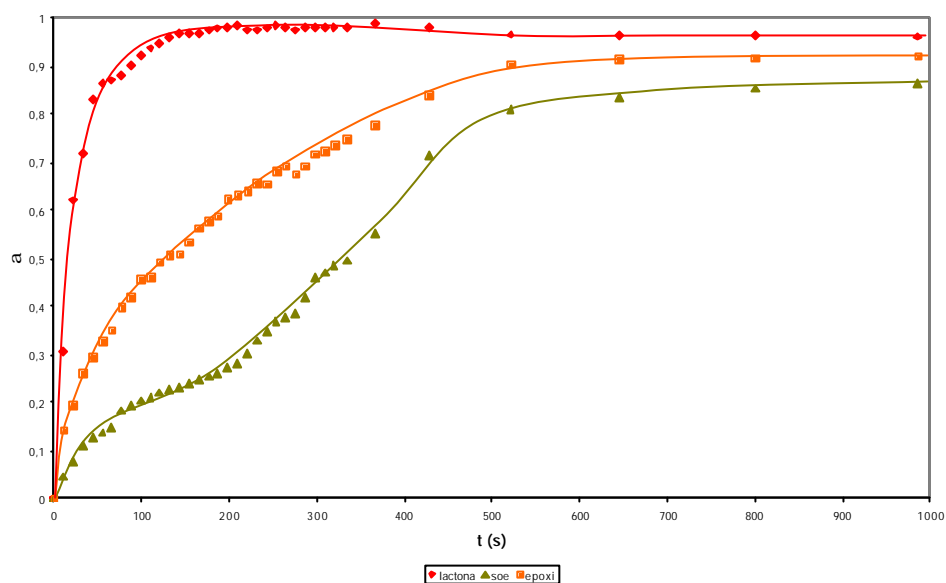


Fig. 5.13: Evolución de los grupos reactivos respecto al tiempo para la formulación 2:1:3 a 140 °C

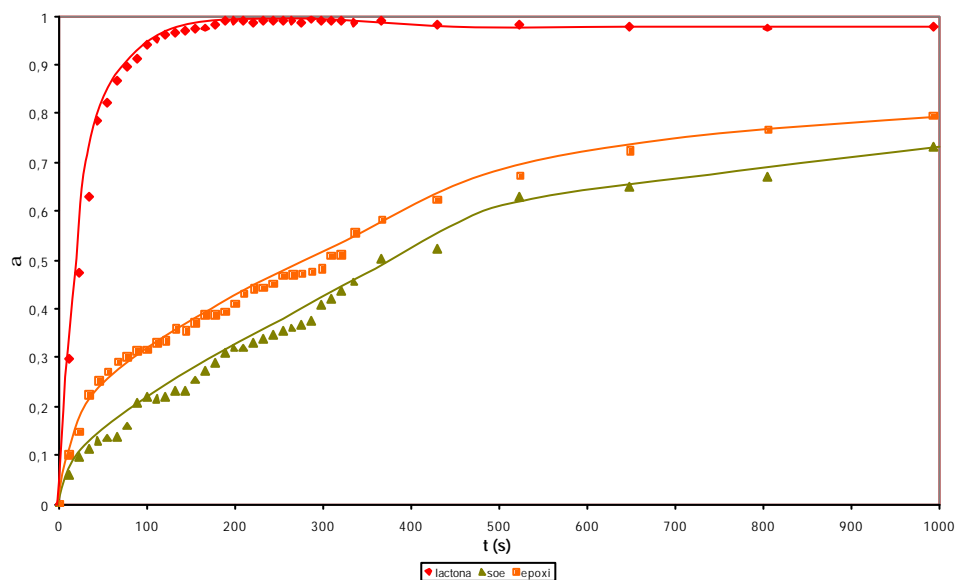


Fig. 5.14: Evolución de los grupos reactivos respecto al tiempo para la formulación 1:1:3 a 140 °C



También se ha representado en la Fig. 5.14 la evolución de los diferentes grupos reactivos para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3 a 140 °C. En este caso volvemos a obtener, como para la formulación 2:1:3 (Fig. 5.13), la misma evolución en la conversión de la γ -CL durante los primeros instantes de la reacción. Además en la Fig 5.14 se observa como la evolución de los grupos epoxi y en consecuencia la formación de los SOEs no es tan rápida en esta primera parte de la reacción como lo era en la formulación 2:1:3. Si consideramos que en la formulación 1:1:3 la relación entre los grupos reactivos de la γ -CL y los de la DGEBA es mayor que para la 2:1:3 y que la homopolimerización de la γ -CL es un fenómeno termodinámicamente imposible, es difícil interpretar que la totalidad de la γ -CL que desaparece al inicio del curado, lo haga por reacción con la DGEBA. La causa de la elevada conversión de la γ -CL en los momentos iniciales podría encontrarse en la posibilidad de que una parte de la γ -CL se evapore antes de reaccionar con el resto de las especies presentes en el medio. La evaporación de parte de la γ -CL antes de reaccionar se ha comprobado también en la pérdida de masa que se ha registrado en las diversas experiencias realizadas en el DSC, para las formulaciones más ricas en γ -CL.

En la Fig. 5.14 al igual que en la Fig. 5.13 se observa como para tiempos superiores a los 300" se produce el retorno de parte de la γ -CL a su estado inicial. Esto confirma nuevamente que el fenómeno de depolimerización de la γ -CL sucede también en formulaciones ricas en γ -CL.

La evaporación de parte de la cantidad inicial de γ -CL no aporta elementos positivos, ya que implica una variación en la composición final del material al igual que un claro perjuicio económico por las consecuentes pérdidas en materias primas. A pesar de ello hay que considerar que este fenómeno no tiene lugar en las formulaciones con poca cantidad de γ -CL, que posiblemente serían las útiles en aplicaciones industriales, por su buena relación coste/beneficio.



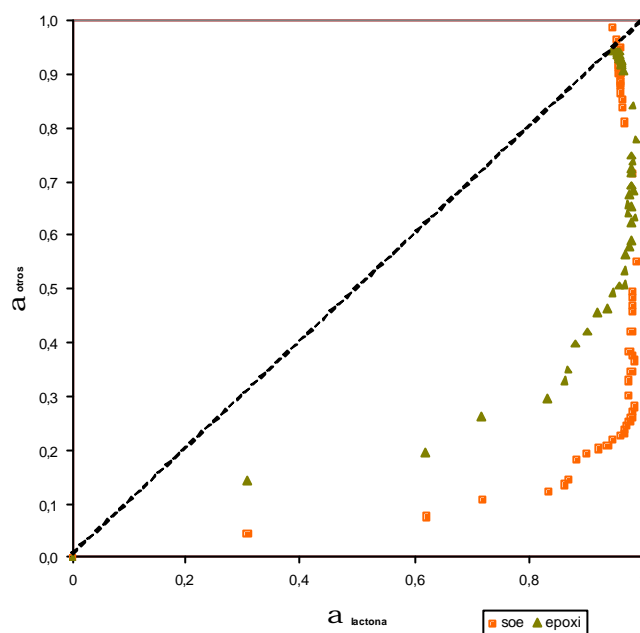


Fig. 5.15: Conversión de los diferentes grupos reactivos para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3 a 140 °C

En la Fig. 5.15 se aprecia la evolución de los diferentes grupos frente a la conversión del grupo carbonilo de la γ -CL, para la formulación 2:1:3 a 140 °C. Al igual que en figuras anteriores se aprecia como la reacción de la γ -CL está mucho más acelerada que las reacciones que puedan afectar a los demás grupos. Parece sorprendente entonces que el consumo de grupos epoxi no alcance una aceleración mayor en los momentos iniciales. Tal y como se observa en el gráfico la aceleración en la conversión de los grupos epoxi, así como en la apertura de los anillos de los SOEs formados, se produce de forma importante a partir de una $a_{\gamma\text{-CL}} = 0,85$. Por otro lado a lo largo de todo el proceso las conversiones de los grupos epoxi y de la apertura de los anillos de los SOEs avanzan a un ritmo similar. Considerando que la γ -CL únicamente puede reaccionar con los grupos epoxi presentes en la DGEBA, se puede considerar que hasta $a_{\gamma\text{-CL}} = 0,85$ la reacción principal es la formación de los SOEs (copolimerización DGEBA con γ -CL) y que la apertura de los SOEs formados transcurre retardada ($a_{\text{SOE}} = 0,12$). A partir de este punto, la falta de γ -CL en el medio permite que las cuatro reacciones posibles compitan. A conversiones muy elevadas de γ -CL ($a_{\gamma\text{-CL}} > 0,95$) la homopolimerización de la DGEBA junto con la copolimerización DGEBA y los SOEs y la homopolimerización de los SOEs, cuando ya se ha consumido toda la DGEBA, son las reacciones que tienen lugar. Las reacciones que involucran la apertura de los SOEs tenderán a reducir la contracción que



hayan generado en la estructura las otras reacciones. El hecho de que el material a estas conversiones, ($a_{\gamma\text{-CL}} > 0,95$), se encuentre gelificado permite suponer que esta formulación presentará, después de la gelificación, una contracción menor que la DGEBA pura.

La forma final de la Fig.5.15 vuelve a mostrar el retorno parcial de $\gamma\text{-CL}$ a su estado inicial. Esta depolimerización de la $\gamma\text{-CL}$ provocará la disposición de la $\gamma\text{-CL}$ entre los huecos de la red tridimensional actuando así como un elemento plastificante del material curado.

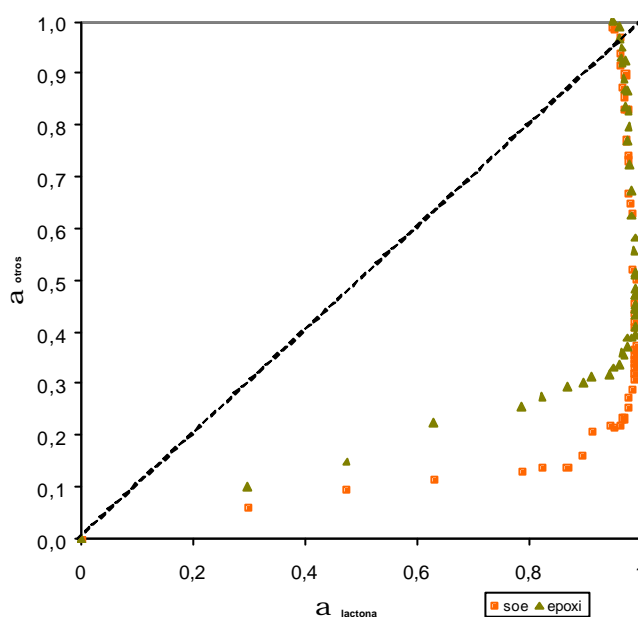


Fig. 5.16: Conversión de los diferentes grupos reactivos por la formulación DGEBA/ $\gamma\text{-CL}$ /Yb 1:1:3 a 140 °C

Si analizamos ahora que sucede con la formulación 1:1:3 los resultados y conclusiones son similares. En la Fig. 5.16 aparecen representadas a_{EPOXI} y a_{SOE} frente a la conversión de la $\gamma\text{-CL}$. A priori la mayor presencia de $\gamma\text{-CL}$ en el medio debería significar una mayor aceleración en la conversión de los grupos epoxi. Sin embargo se observa como no tan solo no está más acelerada sino que incluso es un poca más lenta. Para apreciar mejor esta diferencia se presentan las Fig. 5.17 y Fig. 5.18, donde se compara la evolución de la a_{EPOXI} y a_{SOE} , respectivamente, en función del tiempo para las dos formulaciones estudiadas, 2:1:3 y 1:1:3.



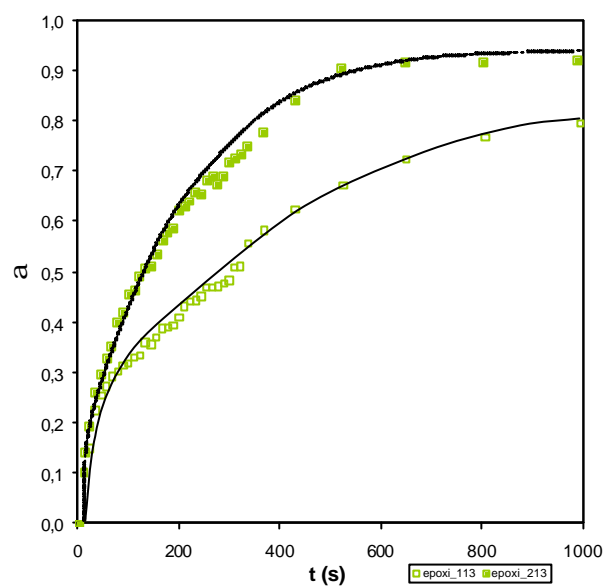


Fig. 5.17: Conversión del grupo epoxi respecto al tiempo para las formulaciones 2:1:3 y 1:1:3 a 140 °C

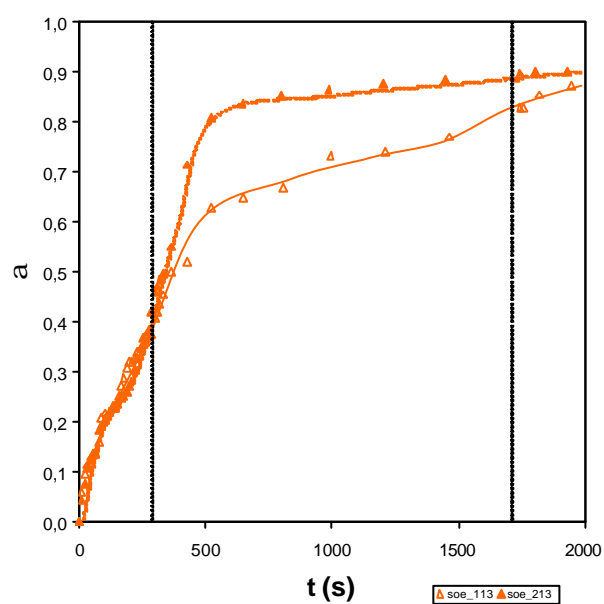


Fig. 5.18: Apertura de los SOEs respecto al tiempo para las formulaciones 2:1:3 y 1:1:3 a 140 °C



En ambas gráficas se puede apreciar como a pesar de existir una mayor cantidad de γ -CL en la formulación 1:1:3 las conversiones de los grupos reactivos son ligeramente más lentas que para la formulación 2:1:3. Considerando que la densidad inicial de la formulación 1:1:3 es menor se podría entender que la reacción no se encuentra controlada difusionalmente y que probablemente tal y como se había considerado previamente sea la propia γ -CL un activador del iniciador. El hecho de que la formulación más rica en γ -CL presente procesos reactivos ligeramente más lentos, debe asociarse a la competencia entre reacciones elementales con diferente velocidad de reacción y a la diferente cantidad de estas reacciones en función de la formulación.

Se puede concluir, por tanto, que múltiples factores influyen en la velocidad de curado. Estos pueden ser la formación de especies más activas de iniciador, los mecanismos de depolimerización, la velocidad de propagación de las diferentes reacciones elementales, así como otros factores físicos (evaporación de la γ -CL, la viscosidad del medio, etc.). Todos estos factores dependerán en gran medida de la cantidad de γ -CL existente en el medio de reacción.

5.2.4. Construcción de los diagramas TTT

Uno de los objetivos del proyecto es caracterizar completamente el curado de los sistemas DGEBA/ γ -CL/Yb. Una manera de hacerlo es a través del diagrama TTT, donde queda visualizado el comportamiento del material durante el curado. En este apartado, en primer lugar se ha analizado la relación T_g - α del sistema, después la gelificación y finalmente combinando estos resultados con los obtenidos a partir de los datos cinéticos isoconversionales, se han establecido los tiempos de gelificación y vitrificación y se han construido los diagramas TTT para dos formulaciones.

5.2.4.1. Relación T_g - α

Con el fin de establecer la relación T_g - α del sistema objeto de estudio se han llevado a cabo diferentes experiencias siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.5.2. Con los datos disponibles, de conversiones y de temperaturas de transición vítrea, se han podido encontrar los parámetros de ajuste de las diferentes expresiones planteadas.

Se han buscado las relaciones T_g - α , para el sistema de la resina pura DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3 y para el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3, con el fin de poder caracterizar de la manera más amplia posible el comportamiento T_g - α de todo el sistema DGEBA/ γ -CL. Tal y como se ha comentado, posteriormente se obtendrán, con ayuda de estas relaciones T_g - α , los diagramas TTT para las formulaciones mencionadas. Estos diagramas nos



permitirán obtener información sobre la evolución de algunas propiedades físicas del sistema durante el avance del curado.

En la Tabla 5.13 se pueden observar los datos experimentales obtenidos para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3.

a	T_g (°C)
0	-17,36
0,0681	-13,24
0,1507	-5,37
0,3095	9,6
0,4662	28,64
0,7042	52,91
0,8344	80
0,8776	90
0,9207	100
1	136,65

Tabla 5.13: Datos experimentales $T_g - a$ para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3

Los parámetros de ajuste obtenidos son: $\epsilon_x/\epsilon_M = 0,629$ y $F_x/F_M = 0,398$ (Ec. 3.11); $F_x/F_M = 0,361$ (Ec. 3.13). Los valores de $T_g - a$ calculados, a partir de estos parámetros, mediante las diferentes expresiones aparecen en la Tabla 5.14.

En la Fig. 5.19 se muestran las relaciones $T_g - a$ experimentales y las deducidas con las ecuaciones de DiBenedetto. Puede observarse la similitud de las aproximaciones con los datos experimentales.



	<i>Ec. 3.11</i>	<i>Ec. 3.13</i>
<i>a</i>	T_g (°C)	T_g (°C)
0	-17,36	-17,36
0,05	-14,31	-14,49
0,1	-11,07	-11,42
0,15	-7,62	-8,14
0,2	-3,92	-4,62
0,25	0,03	-0,82
0,3	4,27	3,27
0,35	8,84	7,70
0,4	13,77	12,50
0,45	19,11	17,74
0,5	24,91	23,47
0,55	31,22	29,77
0,6	38,14	36,72
0,65	45,74	44,43
0,7	54,13	53,02
0,75	63,43	62,68
0,8	73,82	73,59
0,85	85,50	86,03
0,9	98,70	100,34
0,95	113,76	116,98
1	131,10	136,56

Tabla 5.14: Valores de la relación $T_g - a$ para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3 obtenidos para las diferentes ecuaciones

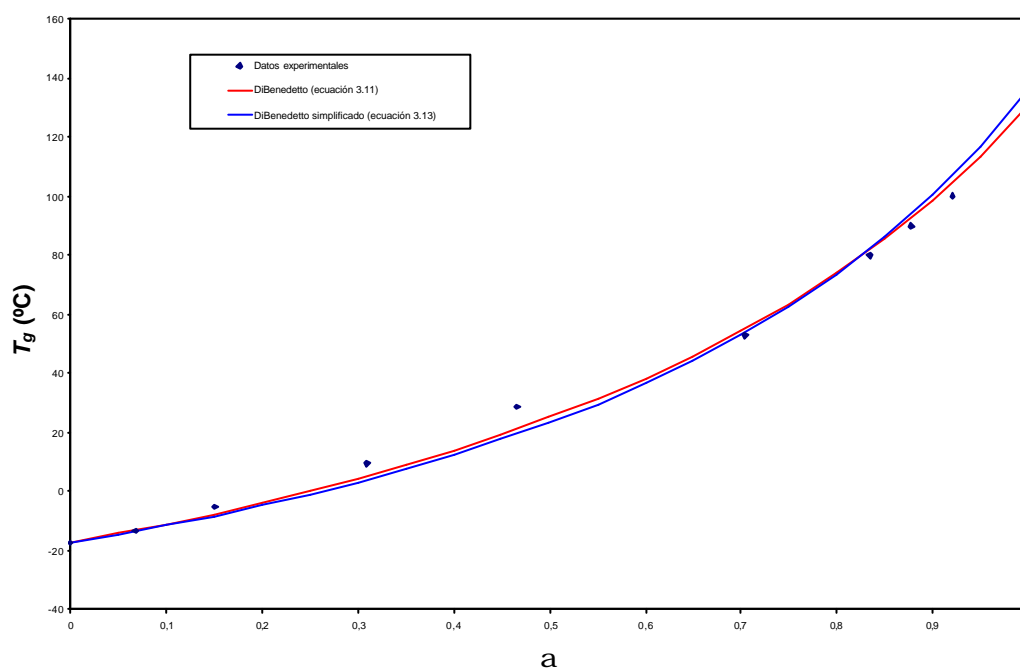


Fig. 5.19: Representación de los datos experimentales y de las diferentes aproximaciones de la relación $T_g - a$ para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3



Tal y como se ha mencionado anteriormente la caracterización de la relación T_g - a también se ha llevado a cabo para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3. En las Tablas 5.15 y 5.16 y en la Fig. 5.20 se exponen los resultados para esta formulación. En general puede observarse una buena concordancia entre los datos experimentales y las aproximaciones.

a	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
0	-50,17
0,0424	-49,33
0,1744	-43,02
0,3112	-33,13
0,4439	-27,98
0,5761	-11,03
0,6717	5,01
0,7451	10,08
0,8267	18,7
0,8921	22,95
0,9560	29,1
1	31,2

Tabla 5.15: Datos experimentales $T_g - a$ para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3

Los parámetros de ajuste obtenidos son: $\epsilon_x/\epsilon_M = 0,923$ y $F_x/F_M = 0,667$ (Ec. 3.11);

$F_x/F_M = 0,754$ (Ec. 3.13)



	<i>Ec. 3.11</i>	<i>Ec. 3.13</i>
<i>a</i>	T_g (°C)	T_g (°C)
0	-50,17	-50,17
0,05	-47,27	-47,06
0,1	-44,28	-43,88
0,15	-41,18	-40,61
0,2	-37,97	-37,26
0,25	-34,64	-33,83
0,3	-31,19	-30,30
0,35	-27,61	-26,67
0,4	-23,89	-22,95
0,45	-20,02	-19,12
0,5	-16,01	-15,19
0,55	-11,82	-11,15
0,6	-7,47	-6,98
0,65	-2,93	-2,70
0,7	1,81	1,71
0,75	6,76	6,25
0,8	11,93	10,94
0,85	17,34	15,77
0,9	23,01	20,75
0,95	28,95	25,89
1	35,20	31,20

Tabla 5.16: Valores de la relación $T_g - a$ para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3 obtenidos para las diferentes ecuaciones

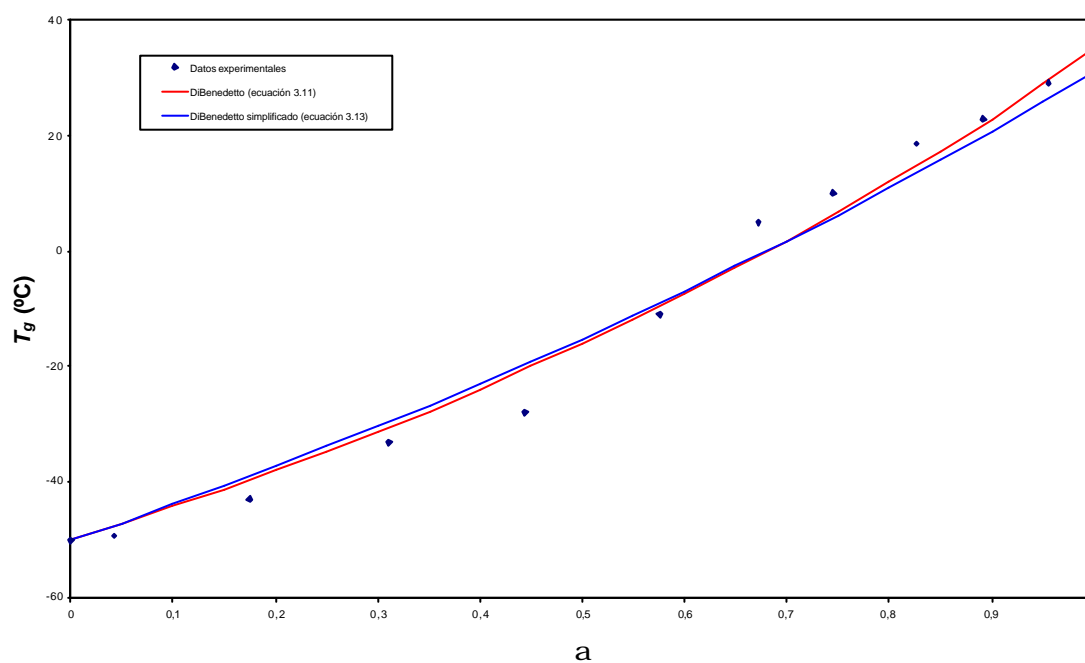


Fig. 5.20: Representación de los datos experimentales y de las diferentes aproximaciones de la relación $T_g - a$ para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3



5.2.4.2. Gelificación

Para determinar el punto de gel de las distintas formulaciones se ha utilizado de forma combinada el análisis termomecánico TMA y el análisis calorimétrico.

Se han realizado curados dinámicos en el TMA a 5 °C/min con una fuerza oscilante de 0,0025 N hasta 0,01 N y se han comparados con los realizados en el DSC a la misma velocidad de calentamiento.

En las Fig. 5.21 y 5.22 aparecen representadas las curvas obtenidas a través de las experiencias en el TMA junto con las curvas $\alpha - T$ obtenidas por DSC a 5 °C/min para las formulaciones 1:0:3 y 1:1:3.

Las Fig. 5.21 y 5.22 permiten identificar, a una temperatura determinada, el descenso en el valor de la amplitud de la deformación con una conversión determinada. Considerando que el material gelifica en este punto podemos identificar así el valor de la conversión a la gelificación, α_{GEL} , para cada formulación.

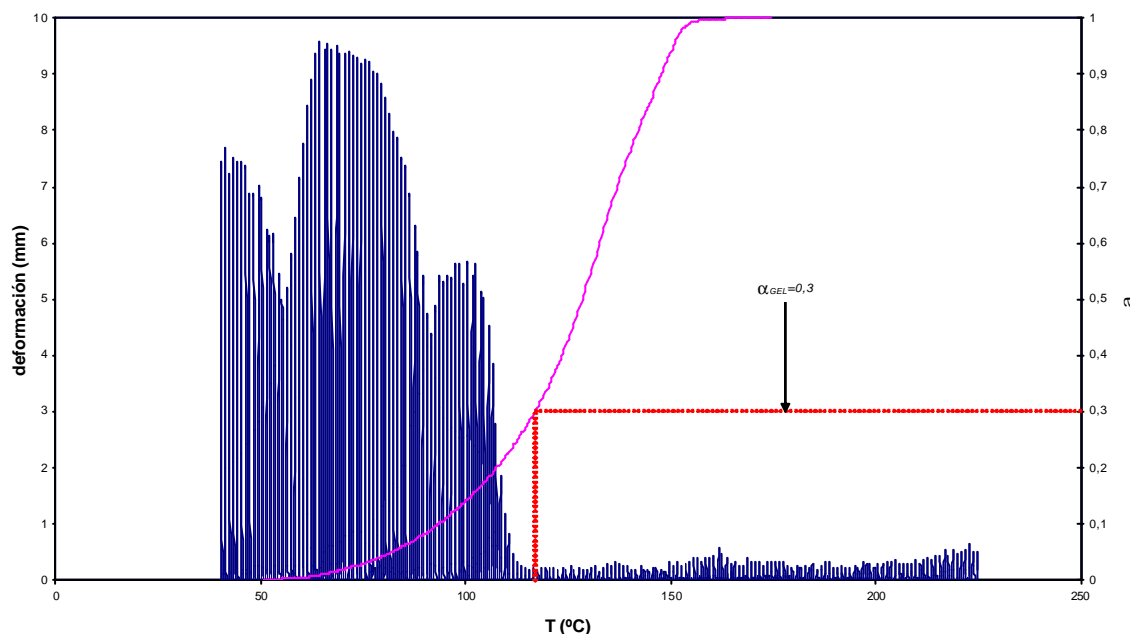


Fig. 5.21: Representación de los datos obtenidos por TMA y la curva $\alpha - T$ a 5 °C/min para la formulación DGEBA/γ-CL/Yb 1:0:3



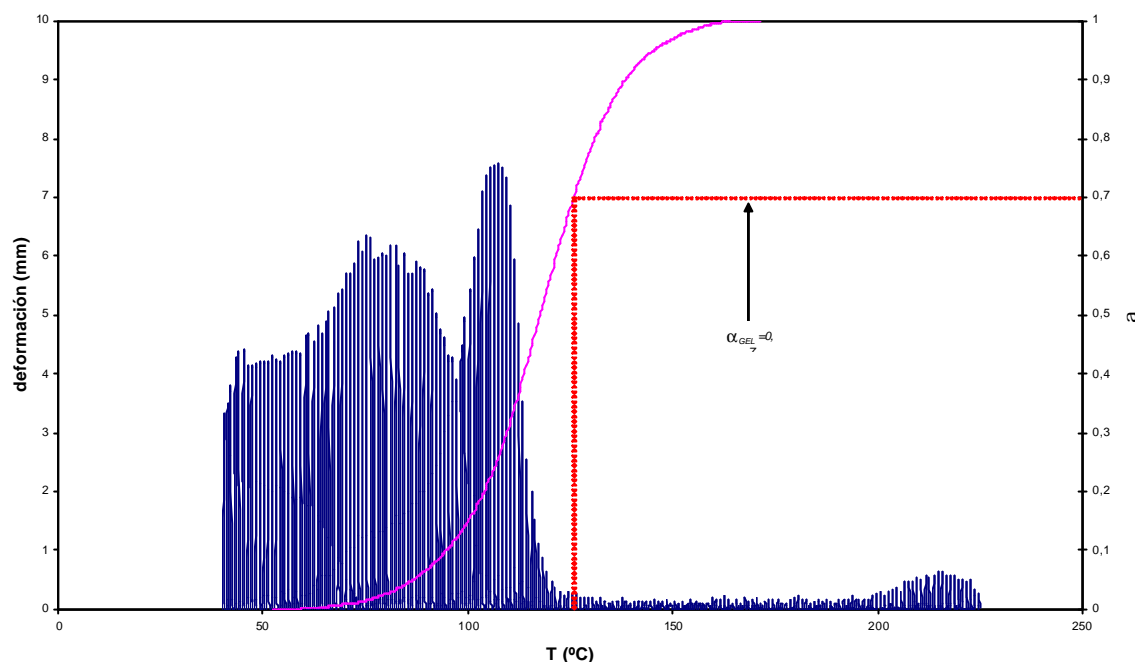


Fig. 5.22: Representación de los datos obtenidos por TMA y la curva $\alpha - T$ a 5 °C/min para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3

En la Tabla 5.17 se exponen los resultados obtenidos para todas las formulaciones estudiadas. Puede verse como al aumentar el contenido en γ -CL aumenta α_{GEL} . Este resultado es coherente con el hecho de que se está añadiendo un monómero de funcionalidad dos, la γ -CL, a otro de funcionalidad cuatro, la DGEBA. Así al aumentar la cantidad de γ -CL disminuye la densidad de entrecruzamiento, necesitándose que el curado avance más para que el material gelifique volviéndose insoluble [20].

Formulación	α_{gel}
DGEBA/g - CL/Yb 1:0:3	0,3
DGEBA/g - CL/Yb 3:1:3	0,411
DGEBA/g - CL/Yb 2:1:3	0,485
DGEBA/g - CL/Yb 1:1:3	0,7
DGEBA/g - CL/Yb 1:2:3	0,887

Tabla 5.17: Valores de la α_{GEL} obtenidos para las diferentes formulaciones



Los datos de a_{GEL} junto con la relación $T_g - a$ establecida en el apartado anterior permitirá la construcción de los diagramas TTT.

Por otro lado, si ahora aplicamos el dato obtenido de la a_{GEL} para la formulación 2:1:3 a la Fig. 5.13 obtenemos la Fig. 5.23 que se expone a continuación.

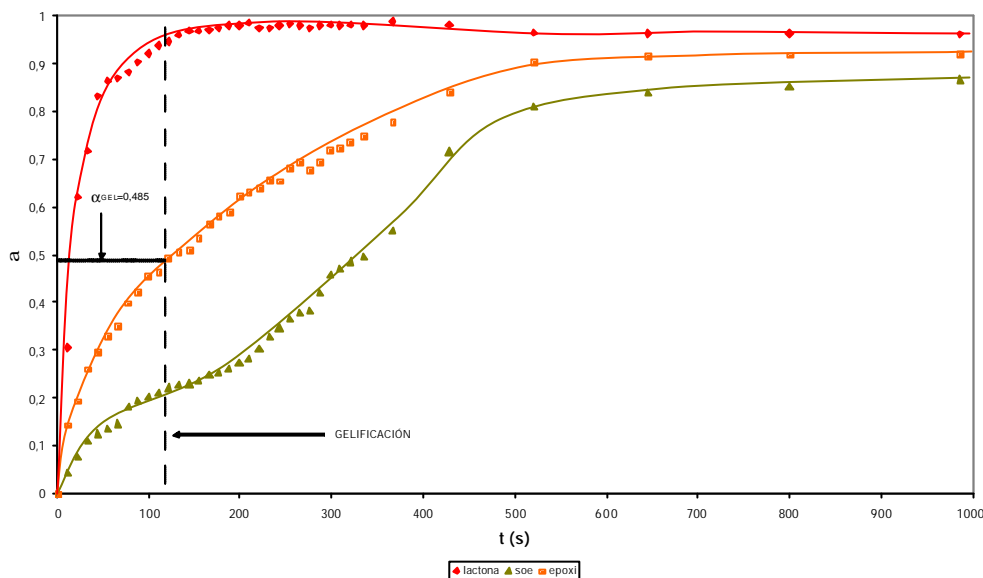


Fig. 5.23: Evolución de los grupos reactivos respecto al tiempo para la formulación 2:1:3 a 140 °C. Se ha representado también el punto de gelificación

Uno de los objetivos del proyecto era el de conseguir materiales que tuvieran un valor de contracción bajo, sobretodo después de la gelificación. En la Fig 5.23 se aprecia, para la formulación 2:1:3, como en el momento en que el material alcanza el estado de gel ya han reaccionado casi la totalidad de las lactonas. Además es a partir de este momento cuando la apertura de los SOEs se acelera. El hecho de que prácticamente el 60 % de la conversión de los SOEs se produzca después de la gelificación del material permite pensar que habrá una reducción de la contracción debido al efecto expansivo que provoca la apertura de los anillos de SOE. Por otro lado, en la resina pura la gelificación tiene lugar a $a_{GEL} = 0,3$, lo cual supone que un 70% de los grupos epoxi reaccionan con contracción después de la gelificación. Si se comparan los resultados de ambas formulaciones, se puede concluir que la adicción de γ -CL reduce fuertemente la contracción tras la gelificación y en consecuencia las tensiones internas en el material.



5.2.4.3. Diagramas TTT

Para la construcción del diagrama TTT son imprescindibles conocer cuando gelifica (t_{GEL}) y cuando vitrifica (t_{VIT}) el material. Se necesitan también tres temperaturas para su construcción, que son T_g^0 , la T_g^∞ , descritas con anterioridad, y la T_g^{GEL} que es la temperatura más baja a la que el material gelifica antes de vitrificar, que coincide con la temperatura a la que el material gelifica y vitrifica a al vez.

En las Fig. 5.24 y 5.25 se muestran los diagramas TTT para las formulaciones 1:0:3 y 1:1:3.

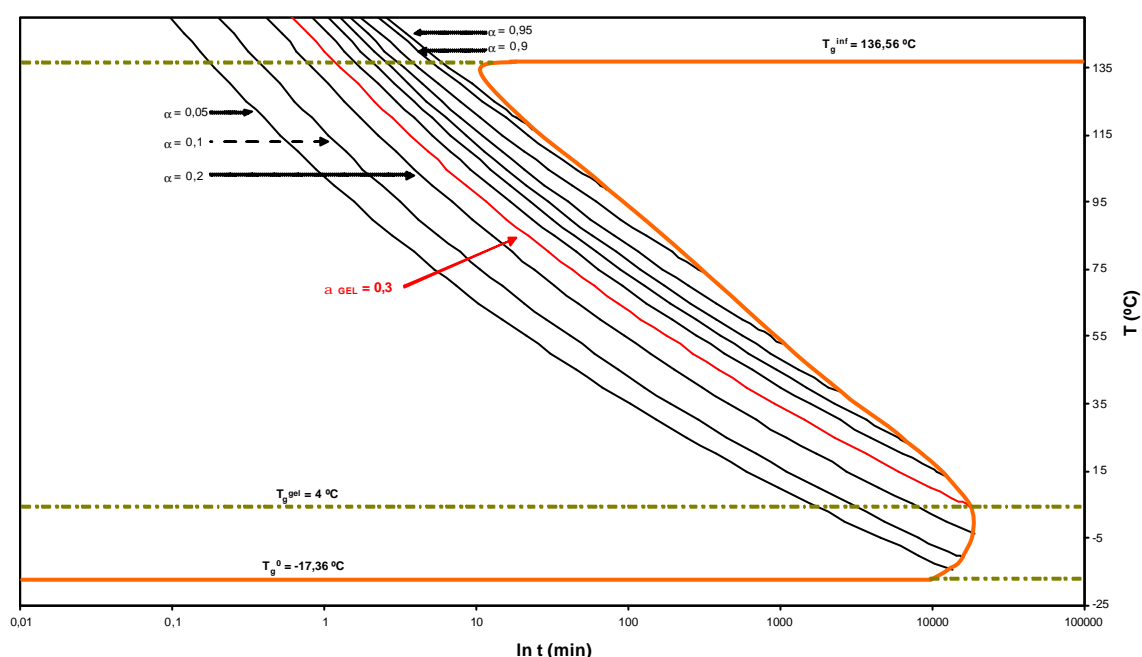


Fig. 5.24: Diagrama TTT para la formulación DGEBA/γ-CL/Yb 1:0:3



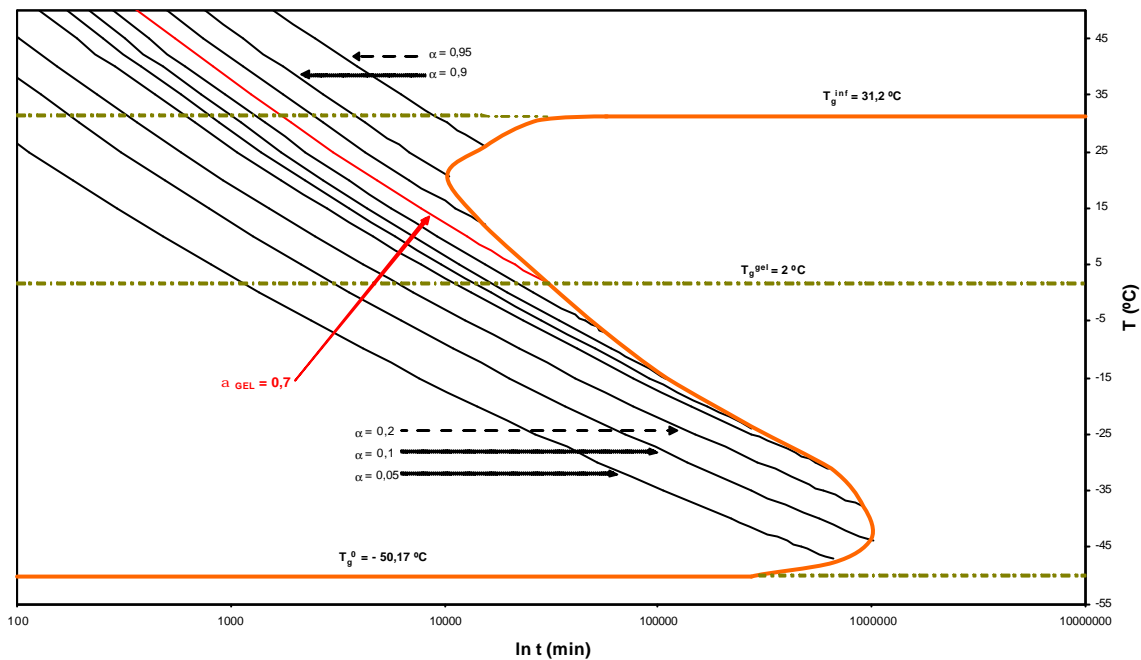


Fig. 5.25: Diagrama TTT para la formulación DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3

En ambos diagramas encontramos representadas:

- Las líneas isoconversionales calculadas para un intervalo de α que va de 0,05 a 0,95, utilizando los datos de la tabla 6.1.
- La curva de vitrificación (color naranja), determinada a partir de la relación $T_g - a$ y las líneas isoconversionales imponiendo que $T_g = T_C$.
- Los tiempos de vitrificación: intersección entre las líneas isoconversionales y la curva de vitrificación.
- La línea de gelificación (color rojo), que corresponde a la línea isoconversional a la conversión a_{GEL} .
- Las siguientes temperaturas: T_g^0 , T_g^∞ y T_g^{GEL} . T_g^0 y T_g^∞ son experimentales y T_g^{GEL} se determina como la temperatura en el punto de corte entre línea de gelificación y la curva de vitrificación.



5.2.5. Análisis dinámico-mecánico

El análisis dinámico-mecánico de las muestras de las diferentes formulaciones se ha realizado con el DMTA. Las muestras se han fijado sobre un soporte del tipo *single cantilever*. El análisis se ha realizado a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, de -25 a 225 °C. La frecuencia de la aplicación de la fuerza ha sido de 1Hz, con una deformación prefijada de 32 µm.

Las Fig. 5.26 y 5.27 muestran los espectros de relajación a 1Hz de las distintas formulaciones estudiadas. En ellas aparecen representadas, respectivamente, la evolución del módulo de almacenamiento E' y de la $\tan \delta$ frente a la temperatura.

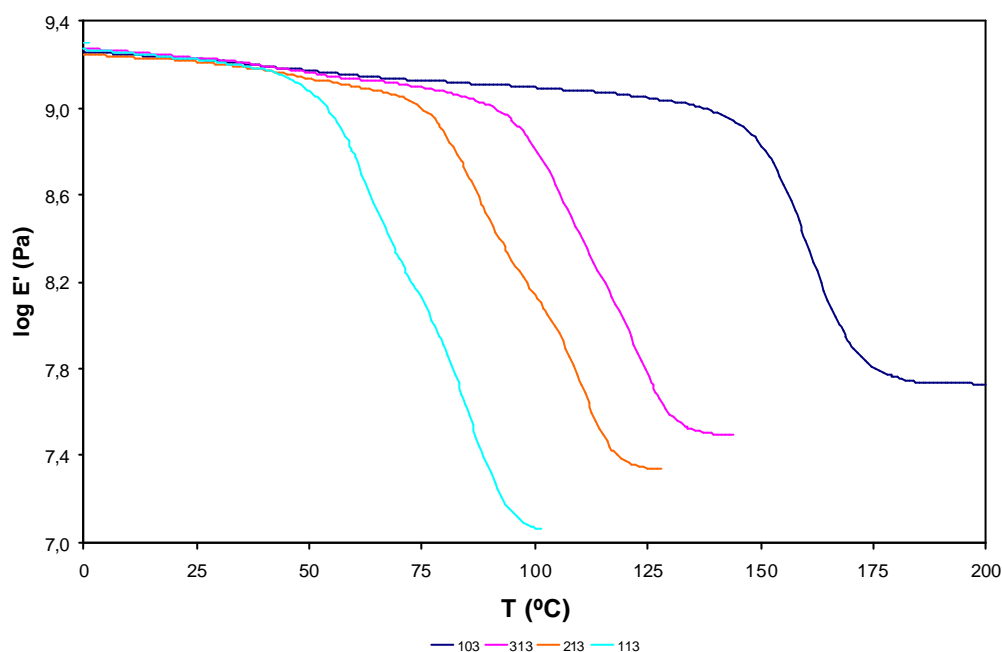


Fig. 5.26: Evolución de los parámetros $\log E'$ frente a la temperatura para las diferentes formulaciones. Experiencias realizadas a 2 °C/min y 1 Hz



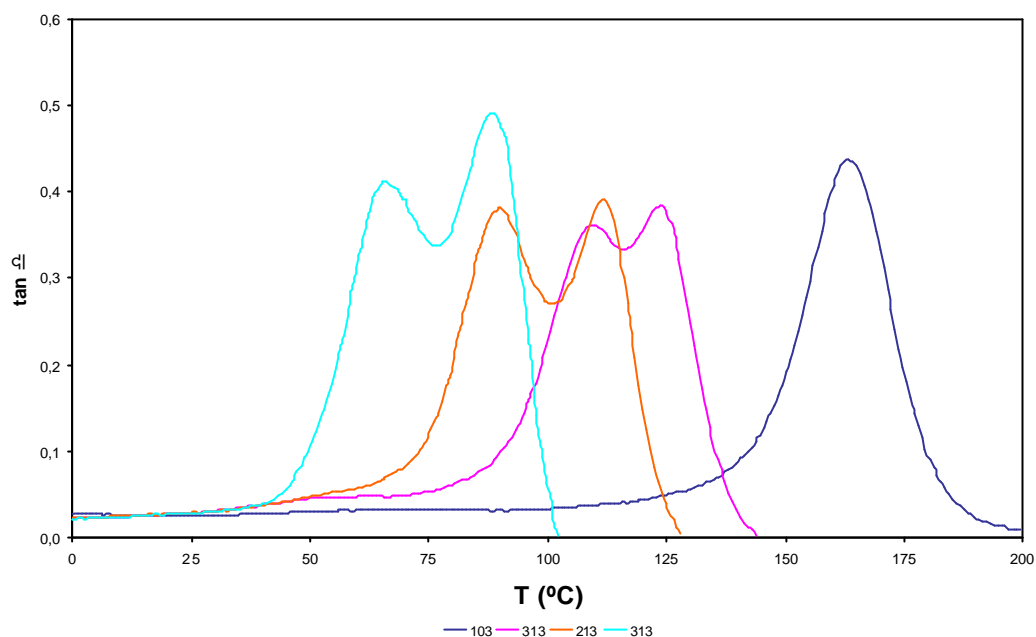


Fig. 5.27: Evolución del parámetro $\tan \delta$ frente a la temperatura para las diferentes formulaciones. Experiencias realizadas a 2 °C/min y 1 Hz.

Los parámetros característicos que se pueden extraer de las experiencias se encuentran recogidos en la Tabla 5.18. La masa molecular entre puntos de entrecruzamientos (M_c) ha calculados a partir de la Ec. 4.3.

Formulación	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	E'_r (MPa)	M_c (g/mol)
DGEBA/ γ -CL/Yb 1:0:3	163	-	48,3	287
DGEBA/ γ -CL/Yb 3:1:3	124	110	31,57	407
DGEBA/ γ -CL/Yb 2:1:3	112	90	21,86	571
DGEBA/ γ -CL/Yb 1:1:3	89	66	11,48	1024
DGEBA/ γ -CL/Yb 1:2:3	61	71	2,58	4226

Tabla 5.18: Parámetros característicos del análisis por DMTA de las diferentes formulaciones.



Al aumentar el contenido en γ -CL de la muestra se observa que disminuye la T_g obtenida, y aumenta la M_c . Por tanto, en conjunto se puede decir que la γ -CL posibilita la formación de estructuras más flexibles en la resina curada, si bien en algún caso la disminución de la T_g sea debida a la presencia de grupos sin reaccionar o bien especies que revierte por depolimerización, que podrían actuar como elementos plastificantes. Este podría ser uno de los principales efectos de la depolimerización.

En cualquier caso este aumento en la flexibilidad debido a la adición de γ -CL, junto con el hecho de que los materiales presenten cada vez una contracción más pequeña después de la gelificación, puede ser importante de cara al desarrollo de recubrimientos que presenten poca contracción y una cierta flexibilidad.

A partir de las Fig. 5.26 y 5.27 puede determinarse no sólo el máximo de $\tan \delta$ y el valor de E' sino también la dispersidad de la muestra en términos de amplitud del pico de $\tan \delta$ o la disminución de E' al pasar el material de vítreo a gomoso. Si observamos las figuras se confirma el comportamiento totalmente diferente de la formulación compuesta únicamente por la DGEBA en comparación con las formulaciones que contienen γ -CL. Se observa que mientras que la formulación 1:0:3 tiene una única transición vítrea definida en un pico que abarca un rango de temperaturas corto, para el resto de formulaciones encontramos una doble transición vítrea que a medida que aumenta la proporción de γ -CL en la mezcla se hace más notoria a la vez que desciende el rango de temperaturas en que estas tienen lugar. Ello indica que las muestras ricas en γ -CL no son de composición homogénea presentando regiones ricas en γ -CL con T_g bajas y regiones ricas en DGEBA con T_g altas.

El carácter no homogéneo de las muestras se puede intuir también a través de los datos obtenidos por FTIR ya que inicialmente reacciona una gran cantidad de γ -CL y posteriormente a conversiones altas reacciona gran parte de la DGEBA y de los SOEs formados previamente (Fig. 5.13 y 5.14).

El hecho de que estas dobles T_g no se observen por DSC hace pensar que el DMTA es una técnica más potente que el DSC para obtener información sobre la morfología de los materiales.



5.2.6. Degradación térmica

Como se ha mencionado con anterioridad, es interesante obtener termoestables que incorporen grupos térmica y químicamente lábiles que puedan descomponer controladamente cuando se calientan a una cierta temperatura. Se ha estudiado la presencia de estos grupos térmicamente lábiles en el sistema DGEBA/ γ -CL/Yb mediante degradación térmica.

Se ha realizado el estudio de la descomposición térmica de las diferentes formulaciones DGEBA/ γ -CL/Yb mediante termogravimetría. Se han realizado experiencias dinámicas, en TGA, de 40 a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Las muestras utilizadas han sido curadas previamente en la estufa.

En la Fig. 5.27 se representa la degradación de las diferentes muestras curadas.

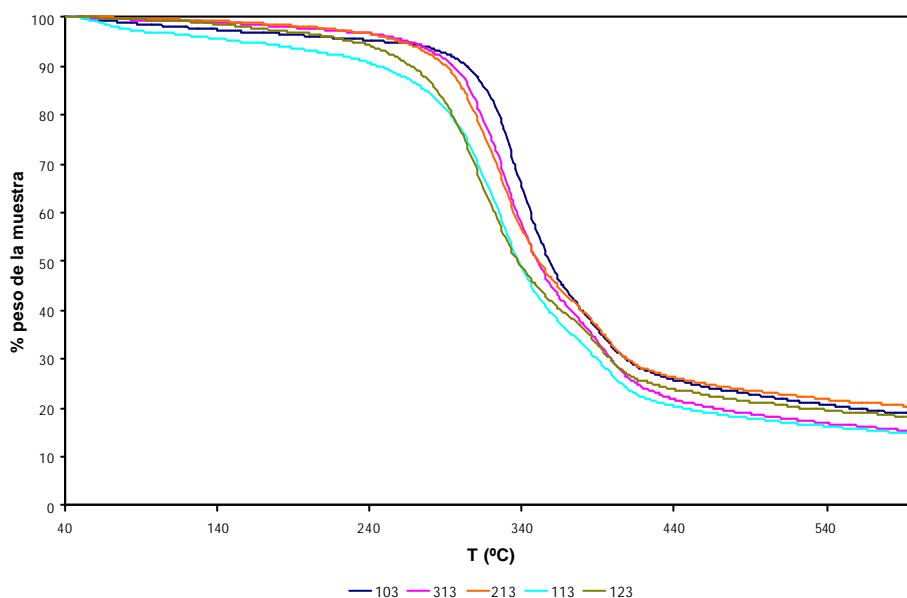


Fig. 5.27: Pérdida de peso de las diferentes formulaciones curadas en la estufa.
Experiencias realizadas a 10 °C/min y en atmósfera de N₂

Se puede observar que las formulaciones más estables térmicamente son la 1:0:3, 3:1:3 y 2:1:3, en que la pérdida de masa comienza más tarde, y la 1:1:3 y 1:2:3 son menos estables. En general, las formulaciones más ricas en γ -CL tienen una estabilidad térmica menor.



Este hecho también se puede observar más claramente en la Fig. 5.28, donde se representa la velocidad de degradación frente a la temperatura para las diferentes formulaciones. Al aumentar el contenido de γ -CL las curvas se desplazan a temperaturas más bajas siendo los materiales menos estables térmicamente. En dicha figura se puede apreciar también como en cualquiera de las formulaciones aparecen dos procesos de degradación que tienen lugar a temperaturas diferentes. A pesar de ello, la forma de las curvas pone de manifiesto que los patrones de degradación son similares para todas las formulaciones.

Las formulaciones con cantidades altas de γ -CL descomponen a temperaturas más bajas debido a que los grupos éster son térmicamente más débiles [36]. Por tanto, es lógico que una mayor cantidad de grupos éster hagan que el termoestable degrade con mayor facilidad. A pesar de esto, se puede ver que en general todas las formulaciones preparadas a excepción de la 1:1:3 no descomponen por debajo de los 200 °C, por lo que se puede asegurar que no degradan durante el curado.

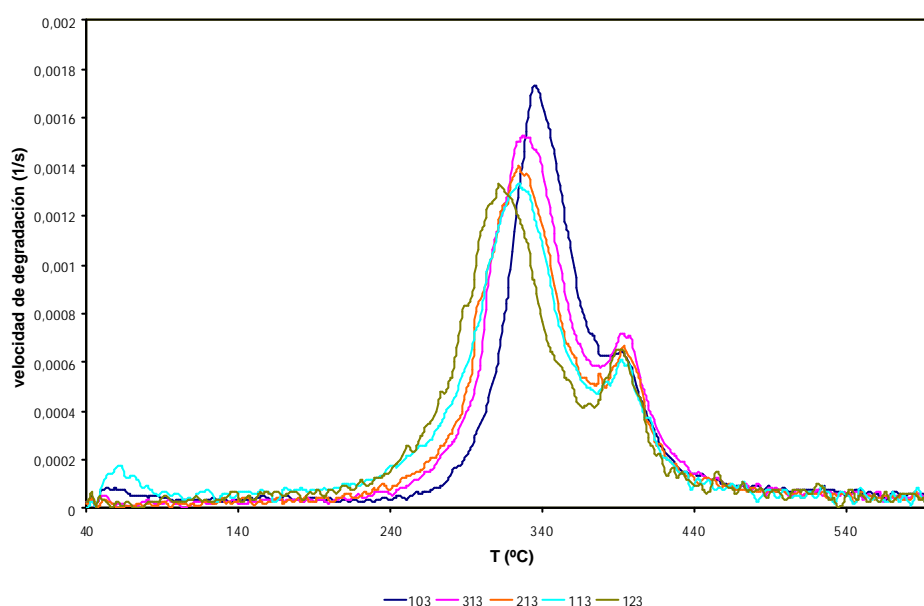


Fig. 5.28: Velocidad de pérdida de peso de las diferentes formulaciones curadas en la estufa. Experiencias realizadas a 10 °C/min y en atmósfera de N₂





6. Aspectos medioambientales

En este proyecto se han tenido en cuenta aspectos medioambientales, tal y como marcan las directrices de la Escuela en la realización de proyectos final de carrera y acordes con el concepto de sostenibilidad que debe regir en cualquier proyecto.

Las implicaciones medioambientales de este proyecto se concentran en dos aspectos diferenciados:

- La mejora de las propiedades de las resinas epoxi tiene su aplicación más importante en el desarrollo de pinturas en estado sólido sin emisión de volátiles. Las pinturas con disolvente no sólo tienen un impacto ambiental y en la salud puesto que emiten a la atmósfera sustancias perjudiciales para la misma, sino también tienen un impacto económico. Las regulaciones medioambientales limitan la emisión de compuestos orgánicos volátiles, y por tanto, la reducción en su emisión implica la destrucción o recuperación de disolventes, cosa que supone un coste energético importante.
- Por otra parte, se tienen la recuperación, reutilización y eliminación de materias una vez finalizado su ciclo de vida, es decir, cuando el producto pierde su utilidad. Por ejemplo, en aplicaciones electrónicas un procesador defectuoso podría ser sustituido sin necesidad de eliminar todo el circuito impreso, si este procesador puede ser degradado de forma controlada. La copolimerización de la resina epoxi DGEBA con la γ -CL implica un contenido más alto en grupos éster en el material, y por tanto, que el producto sea potencialmente másgradable y reutilizable.





7. Evaluación económica

A continuación se presenta un pequeño estudio económico del coste que supone la realización del proyecto, considerando los siguientes conceptos:

- El consumo de materias primas: Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), γ -etil- γ -butirolactona (γ -CL), triflato de iterbio.
- El consumo de materias primas auxiliares: acetona, KBr, nitrógeno líquido y gas.
- Material fungible, amortización del instrumental que se ha utilizado en el laboratorio, así como coste de mantenimiento del mismo.
- Consumo energético (Electricidad).
- El tiempo dedicado por el personal correspondiente, que en el caso concreto de este proyecto consta del investigador y de los profesores.

Para calcular el coste referente a este concepto se toman como base los precios por hora dados por el Colegio de Ingenieros Industriales: 45 €/hora para el investigador, 90 €/hora para el ingeniero señor (profesorado o director del proyecto).

Se ha estimado el tiempo dedicado al proyecto por parte del profesorado en: 15 horas.

Se ha estimado el tiempo dedicado al proyecto por parte del investigador en: 300 horas.

A continuación se muestran en la Tabla 7.1 el resumen de los costes:

Concepto	Coste (€)
Horas personal:	15300
Investigador	13500
Profesorado	1800
Materias primas	250
Materias auxiliares	600
Material fungible	500
Instrumental	1500
Total	18150

Tabla 7.1: Parámetros característicos del análisis por DMTA de las diferentes formulaciones.





Conclusiones

Mediante la realización de este proyecto se han podido alcanzar el objetivo principal planteado al inicio: la obtención de nuevos materiales termoestables con agrupaciones éster en la red mediante reacción directa entre una resina epoxi y una lactona. Esta inserción se ha realizado copolimerizando catiónicamente la DGEBA con la γ -CL utilizando triflato de iterbio como iniciador. La caracterización de este proceso, así como la evaluación de las diferentes propiedades térmicas y termomecánicas del material curado se ha realizado utilizando las siguientes técnicas: DSC, FTIR, TMA, DMTA, análisis termogravimétrico y medidas de densidad.

La incorporación de grupos éster en las redes epoxídicas ha permitido: reducir la contracción después de la gelificación, reducir la fragilidad de los materiales curados y aumentar su degradabilidad. Esto supone una mejora respecto a algunos de los problemas que presentan las resinas epoxis convencionales.

En un plano más concreto se han obtenido también las siguientes conclusiones:

La adición de γ -CL a la resina DGEBA produce los siguientes efectos: acelera el curado, disminuye la T_g del material curado y reduce la contracción después de la gelificación. Es previsible, por tanto, que estos materiales puedan ser utilizados para desarrollar recubrimientos relativamente flexibles, con pocas tensiones internas y con buena adherencia.

Por FTIR se ha puesto de manifiesto que la copolimerización catiónica de una resina epoxi con una lactona de cinco miembros transcurre con la formación de un SOE intermedio que posteriormente polimeriza por apertura de anillo. También se han podido identificar los procesos elementales característicos de la polimerización de DGEBA con γ -CL, así como la existencia de un mecanismo de depolimerización que conduce a materiales más flexibles.

Los cambios fenomenológicos que tienen lugar durante el curado, como son la vitrificación y la gelificación, se han puesto de manifiesto en los diagramas tiempo-temperatura-transformación. Estos se han construido a partir de los parámetros cinéticos isoconversionales, la relación T_g - α y la conversión en la gelificación.

La inserción de grupos éster, mediante la copolimerización DGEBA/ γ -CL, permite obtener termoestables térmicamente menos estables y por tanto susceptibles de ser degradados de forma controlada, pero suficientemente estables para no degradar durante el curado.





Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer al Departamento de Maquinas i Motores Térmicos y de manera particular al laboratorio de Termodinámica y Físicoquímica por la posibilidad de realizar el proyecto en este departamento.

Agradezco a mi director de proyecto, Xavier Ramis, por su constante seguimiento de mis evoluciones en referencia al desarrollo del PFC. Desde el aprendizaje de las técnicas y uso del instrumental, el analisis de los datos obtenidos asi como en la confección de la memoria final. En este mismo punto agradecer a mi compañero y doctorando, Xavier Fernández, por los consejos y ayudas prestadas en todas esas horas de trabajo compartidas con él así como también a todas las personas con las que he coincidido en el laboratorio por el trato amable con el que me han obsequiado.

Agradecer a Àngels Serra y Ana Mantecón, de la Universidad Rovira i Virgili, por la investigación paralela realizada que me ha permitido resolver algunas de las dudas que iban saliendo a lo largo del proyecto.

Agradecer también a CICYT a FEDER la financiación recibida por el proyecto MAT2004-04165-CO2-02.

Agradezco a todos aquellos compañeros/as que compartieron largas horas de estudio, pasaron frio, calor, se rieron, comieron, en resumen que pasaron parte de su vida conmigo en las salas de estudio. Prefiero no enumerar por que muy probablemente me deje alguno/a.

Por último agradecer a mi familia el apoyo mostrado así como el interés por mi evolución a lo largo de estos años. Pero especialmente quiero agradecer a ENRIQUE y MANOLI, mis padres, el haberme proporcionado un ambiente totalmente favorable para mi progresión como persona y como estudiante en las difíciles épocas que se han sucedido en estos últimos años.





Bibliografía

Referencias bibliograficas

- [1] Mas C., Serra A., Mantecón A., Salla J.M., Ramis X., *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 2554-2564 (2001)
- [2] Kobayashi S., *Synlett.*, 689 (1994)
- [3] Kubisa P., Penczek S., *Prog. Polym. Sci.*, 24, 1409-1437 (1999)
- [4] Ye-Shiu Li, Ming-Shiu Li, Feng-Chih Chang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 37, 3614-3624 (1999)
- [5] Sadhir R.K., Luck M.R., editors. *Expanding Monomers: Synthesis, Characterization and Applications*. CRC Press: Boca Raton, FL, (1992).
- [6] Ramis X., Salla J.M., Mas C., Mantecón A., Serra A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 381-393 (2004)
- [7] Mas C., Ramis X., Salla J.M., Mantecón A., Serra A., *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 41, 2794-2808 (2003)
- [8] Gillham J., *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1429 (1986)
- [9] Barral L., Cano J., Lopez A.J., Lopez J., Nogueira P., Ramirez C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1553 (1996)
- [10] Flory P.L., *Principles of Polymer Chemistry*, 15 ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1992
- [11] Yang S., Chen J-S., Körner H., Breiner T., Ober C.K., *Chem. Mater.*, 10, 1475-1482 (1998).
- [12] Simon S.L., Gillham J.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 709 (1994)
- [13] Mijovic J., Kenny J.M., Nicolais L., *Polymer*, 34, 207 (1993)
- [14] Tollens F.R., Lee L.J., *Polymer*, 34, 29 (1993)
- [15] Verchère D., Sautreau H., Pascault J.P., Ricardi C.C, Moschiar S.M, Williams R.J.J., *Macromolecules*, 23, 725 (1990)



- [16] DiBenedetto A.T., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 28, 85 (1990)
- [17] Ramis X., Salla J.M., Cadenato A., Morancho J.M., *J. Therm. Anal. And Cal.*, 72, 707-718 (2003)
- [18] Ramis X., Salla J.M., *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, 35, 371-388 (1997)
- [19] Nielsen L.E., *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.*, C3(1), 69-103 (1969)
- [20] Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, New York, Cornell University Press, Ithaca, cap.9, 347-398 (1953).
- [21] Coats W., Redfern J.P., *Nature*, 207, 290 (1964)
- [22] Doyle D.C., *Nature*, 207, 240 (1965)
- [23] Vyazovkin S., Sbirazzouli N., *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 2294 (1999)
- [24] Ozawa T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 1881 (1965)
- [25] Kissinger H.E., *Anal. Chem.*, 29, 1702 (1957)
- [26] Akahira T., Sunose T., *Res. Report. Chiba. Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, 16, 22 (1971)
- [27] Friedman H., *J. Polym. Sci.*, 183, C6 196.
- [28] Criado J.M., *Termochim. Acta*, 24, 186 (1978)
- [29] Ivin K.J., Saegusa T., editors. *Ring-Opening Polymerization*. Elsevier Applied Science: London, vol. 1, (1984).
- [30] Saiyasombat Y., Molloy R., Nicholson T.M., Johnson A.F., Ward I.M., Poshyachinda S., *Polymer*, 39, 5581-5581 (1998).
- [31] Yevstropov A.A., Levedeb B.V., Kipararisova Y.G., Alekseyev V.A., Stashima G.A., *Vysokomol Soedin Ser.*, A22, 2450-2456 (1980)
- [32] *Handbook of Chemistry and Physics*. D-201, F-4, CRC Press: Division of the chemical Rubber. 53th edition (1973)
- [33] Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Mengen G., Kroschwitz G.J., editors. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley: New York, vol. 12 (1988).
- [34] Ramis X., Cadenato A., Morancho J.M., Salla J.M., *Polymer*, 44, 2067-2079 (2003)



[35] Vyazovkin S., Linert W., *J. Solid State Chem.*, 114, 392-398 (1995)

[36] Grassie N., Scott G., *Polymer Degradation and Stabilization*. Cambridge University Press: Cambridge, (1985).

Bibliografía complementaria

[37] Mas C., Modificación de resinas epoxi con lactonas. Tesis doctoral (2004)

[38] Cervellera R., Obtención de redes termoeestables a partir de resinas epoxi modificadas con grupos carbonatos. Tesis Doctoral (2005)

